

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Fabricio Trombini Russo

**Formação de dipolos em heteroestruturas de GaAs e SnO₂ com
dopagem de terras raras, avaliação de propriedades elétricas e
influência de luz**

BAURU - SP

2023

Fabricio Trombini Russo

Formação de dipolos em heteroestruturas de GaAs e SnO₂ com dopagem de terras raras, avaliação de propriedades elétricas e influência de luz

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

BAURU - SP

2023

Russo, Fabricio Trombini.

Formação de dipolos em heteroestruturas de GaAs e SnO₂ com dopagem de terras raras, avaliação de propriedades elétricas e influência de luz / Fabricio Trombini Russo, 2023
147 f. : il.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp). Faculdade de Ciências, Bauru, 2023

1. Dióxido de estanho. 2. Arseneto de Gálio. 3. Heteroestrutura. 4. CDTE. 5. CDTEFI. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE FABRICIO TROMBINI RUSSO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 29 dias do mês de novembro do ano de 2023, às 14:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação/ FC, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de FABRICIO TROMBINI RUSSO, intitulada **Formação de dipolos em heteroestruturas de GaAs e SnO₂ com dopagem de terras raras, avaliação de propriedades elétricas e influência de luz**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/ Câmpus de Bauru, Prof. Dr. TOMAZ CATUNDA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Ciência Interdisciplinar / Instituto de Física de São Carlos - USP, Prof. Dr. EMERSON APARECIDO FERREIRA FLORIANO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia de Biosistemas / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - Campus Avaré, Prof. Dr. NEILO MARCOS TRINDADE (Participação Virtual) do(a) Instituto de Física / Universidade de São Paulo, Profa. Dra. LIGIA DE OLIVEIRA RUGGIERO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / Faculdade de Ciências - Unesp/ Câmpus de Bauru. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI



Para Angela, Victor e Laura.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Deus, por sempre iluminar meu caminho, seja ele qual for.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi, pela orientação, pela paciência e confiança, por compartilhar muito do seu conhecimento, me orientando e contribuindo enormemente em minha formação acadêmica e profissional.

À minha esposa Angela, meu filho Victor e minha filha Laura, por dividir cada momento e participar comigo de todas as etapas da execução deste trabalho.

À minha orientadora do Mestrado, Prof.^a Dr.^a Rosa Maria Fernandes Scalvi, pela oportunidade concedida, fundamental para o início de minha caminhada acadêmica.

Aos meus colegas do Laboratório de Experimentos Eletro-Ópticos em Materiais, especialmente ao Diego e à Cristina pelo fornecimento de algumas amostras e ao Lucas pela ajuda e discussão em determinadas medidas.

À minha Mãe Sueli, meu Pai Roberto, minha irmã Roberta, meus irmãos Roberto e Danilo, pelo incentivo em todas as fases da minha vida, sempre oferecendo apoio, confiança e amor.

Ao POSMAT, que me concedeu a oportunidade de realizar este Doutorado, como também, apoio financeiro para participar do SBPMat 2021, CBECIMAT 2022 e aquisição de Nitrogênio líquido junto ao IBB da Unesp de Botucatu, propiciando a realização de medidas de CDTE e CDTEFI desta pesquisa.

À Prof.^a Dr.^a Ligia de Oliveira Ruggiero e ao Prof. Dr. Emerson Aparecido Floriano Ferreira pelas riquíssimas contribuições feitas durante o exame de Qualificação.

Aos Amigos, Professores e Gestão da E. E. Prof. Moraes Pacheco, especialmente, aos da equipe de CNT e Matemática, que tanto me incentivaram nos dois últimos anos deste trabalho.

Ao Coordenador do Curso de Licenciatura em Física, Prof. Me. Ivelton Soares da Silva e demais Professores do IFSP, Campus Registro, pelo apoio e disponibilização de horário semanal que propiciou a finalização deste trabalho.

Por fim, agradeço à todas as pessoas que, de alguma maneira, contribuíram para que meu trabalho fosse realizado, me ajudando nesta jornada ao longo de todo caminho, desde agosto de 2018.

*“Há uma força motriz mais
poderosa que o vapor, a
eletricidade e a energia atômica:
a vontade”*

Albert Einstein (1879 – 1955)

RUSSO, F. T. Formação de dipolos em heteroestruturas de GaAs e SnO₂ com dopagem de terras raras, avaliação de propriedades elétricas e influência de luz. 2023. 147 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2023.

RESUMO

Este trabalho tem a proposta de contribuir com a compreensão das propriedades elétricas de heteroestruturas formadas pelo semicondutor óxido SnO₂ e o semicondutor III-V GaAs, visando aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como por exemplo, transistores de efeito de campo transparentes e *Lasers*. A heteroestrutura GaAs/SnO₂, depositada na forma de filmes finos, onde a camada de SnO₂ é dopada com íons terras raras trivalentes Er³⁺ ou Eu³⁺, permite a luminescência desses íons quando o SnO₂ é depositado sobre o GaAs o que não é observado quando a camada dopada é depositada sobre substrato de vidro. A formação de dipolos elétricos nas camadas individuais e na interface de GaAs e SnO₂, pode, dentre outras evidências, estar também relacionada à essa luminescência. Os filmes finos de SnO₂:Er (ou Eu), são depositados via sol-gel, por *dip-coating* ou evaporação do pó gerado pelo processo sol-gel, ao passo que no caso de GaAs, são usados filmes comercialmente disponíveis ou depositado via evaporação resistiva. Medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) mostram a formação de banda, com picos entre 175 K e 330 K, variando com o sentido da polarização e magnitude da tensão elétrica de polarização utilizada. Comparando medidas de polarização de +20 V, com -20 V observa-se que o pico é menor para polarização negativa, independente do sistema que é utilizado para as medidas. A inversão do sinal da corrente com a inversão da polarização deve estar associada ao processo de carga e descarga de defeitos dipolares na interface da heteroestrutura, formados pelos defeitos carregados Vo⁺, EL2⁺ e Er⁻ (ou Eu⁻, conforme dopagem) que interagem entre eles sob influência de fatores externos, como campo elétrico, luz e variação de temperatura. Verificou-se que a luz ambiente ou monocromática tem influência significativa nos dipolos da heteroestrutura GaAs/SnO₂, provocando respostas diferentes em relação aos resultados obtidos. Esse efeito também é observado em medidas de Corrente x Tensão elétrica (*i x V*), além do aumento da corrente com a temperatura. Através das curvas de CDTE, foram obtidos valores de energia de ativação entre 0,2 eV e 0,3 eV, tanto em amostras dopadas com Érbio, quanto Európio, que estão em boa concordância com valores de ionização de defeitos típicos em SnO₂ e GaAs já publicados. Esses níveis sugerem possíveis relações com o comportamento elétrico foto-induzido na heteroestrutura SnO₂/GaAs, bem como a fotoluminescência observada. Resultados de Corrente x Tensão elétrica (*i x V*) mostram maiores valores sob polarização direta, o que é esperado para uma junção deste tipo. Medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada Fotoinduzida (CDTEFI) e Corrente x Tensão elétrica (*i x V*) sob luz polarizada de um *Laser* de He-Cd (3,82 eV) e de um *LED* de InGaN (2,76 eV) também foram realizadas e os resultados mostraram claramente que as bandas obtidas no caso de CDTE são reduzidas ou totalmente destruídas quando a heteroestrutura é irradiada com energia luminosa. Ao contrário da medida de CDTE, no caso de (*i x V*), os valores de corrente elétrica são aumentados sob excitação de luz e a curva característica destas medidas de (*i x V*) é muito semelhante à de dispositivos semicondutores, como por exemplo, um diodo retificador ou *LED*.

Palavras-chave: Dióxido de estanho, Arseneto de gálio, Heteroestrutura, CDTE, CDTEFI.

RUSSO, F. T. Formation of dipoles in GaAs and SnO₂ heterostructures with rare earth doping, evaluation of electrical properties and light. 2023. 147 f. Thesis (PhD in Materials Science and Technology) – UNESP, Faculty of Science, Bauru, 2023.

ABSTRACT

This work aims to contribute to the understanding of the electrical properties of heterostructures formed by the oxide semiconductor SnO₂ and the III-V semiconductor GaAs, pointing to applications in optoelectronic devices, such as transparent field effect transistors and lasers. The GaAs/SnO₂ heterostructure, deposited in the form of thin films, where the SnO₂ layer is doped with trivalent rare earth ions Er³⁺ or Eu³⁺, allows the luminescence of these ions, which is not observed when the doped layer is deposited on glass substrates. The formation of electric dipoles in the individual layers and at the interface of GaAs and SnO₂, may, among other evidences, also be related to this luminescence. Thin films of SnO₂:Er (or Eu), are deposited via sol-gel, by dip-coating or evaporation of the powder generated by the sol-gel process, while in the case of GaAs, commercially available films are used or films deposited via resistive evaporation technique. Thermally Stimulated Depolarization Current (TSDC) measurements show band formation, with peaks between 175 K and 330 K, varying with the direction of polarization and magnitude of the electric bias used. Comparing measurements with polarization of +20 V with -20 V, it is observed that the peak is lower for negative polarization, regardless of the system that is used for the measurements. The inversion of the current signal with the inversion of polarization must be associated with the process of charging and discharging of dipolar defects at the interface of the heterostructure, formed by the charged defects Vo⁺, EL2⁺ and Er⁻ (or Eu⁻, depending on doping) that interact with each other under the influence of external factors, such as electric field, light and temperature variation. It was found that ambient or monochromatic light has a significant influence on the dipoles of the GaAs/SnO₂ heterostructure, leading to different responses in relation to the results obtained. This effect is also observed in measurements of Current x Voltage (*i x V*), in addition to the increase in current with temperature. Through the TSDC curves, activation energy values between 0.2 eV and 0.3 eV were obtained, both in erbium and europium-doped samples, which are in good agreement with published ionization values of typical defects in SnO₂ and GaAs. These levels suggest possible relationships with the photo-induced electrical behavior in the SnO₂/GaAs heterostructure, as well as the observed photoluminescence. Current x voltage (*i x V*) results show higher values under direct polarization, which is expected for a junction of this type. Measurements of Photoinduced Thermally Stimulated Depolarization Current (FITSDC) and Current x Voltage (*i x V*) under polarized light from a He-Cd Laser (3.82 eV) or an InGaN LED (2.76 eV) were also performed, and the results clearly showed that the obtained bands in the case of TSDC (in the dark) are reduced or totally destroyed when the heterostructure is irradiated with light sources. In contrast to the TSDC measurement, in the case of (*i x V*), the electric current values are increased under light excitation and the characteristic curve of these measurements of (*i x V*) is very similar to that of semiconductor devices, such as a rectifier diode or LED.

Keywords: Tin dioxide, gallium arsenide, heterostructure, TSDC, FITSDC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura de bandas de SnO_2	28
Figura 3.2 – Esquema da cela unitária tetragonal de SnO_2 (estrutura rutilo)	29
Figura 3.3 – Estrutura cristalina blenda de zinco (<i>zincblende</i>) de GaAs	30
Figura 3.4 – Estrutura de bandas de GaAs	31
Figura 3.5 - Diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs	32
Figura 3.6 – (a) Representação do diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs quando unidos: ocorre a transferência de cargas até que a condição de equilíbrio seja alcançada. Detalhe: Gás bidimensional (2DEG) gerado na região da interface. (b) Mostrando o deslocamento do nível de Fermi quando a camada de GaAs possui um defeito nativo doador de elétrons	33
Figura 3.7 – Estrutura do complexo ternário de dupla vacância de Ga ($\text{V}_{\text{Ga}}\text{AsV}_{\text{Ga}}$)	35
Figura 3.8 – Curva característica de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) de uma junção do tipo “pn”, onde V_r é a tensão de ruptura	36
Figura 3.9 – Representação do diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs quando unidos e as partículas que geram corrente elétrica, bem como formação de dipolos.	38
Figura 4.1 – Representação tridimensional da amostra da heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :Er (HET1)	39

Figura 4.1.1 – Fotos das amostras do tipo HET1 da heteroestrutura GaAs/SnO ₂ :Er	40
Figura 4.2 – Representação tridimensional da amostra da heteroestrutura GaAs/SnO ₂ :Eu ³⁺ (HET2)	42
Figura 4.2.1 – Foto da amostra do tipo HET2 da heteroestrutura GaAs/SnO ₂ :Eu....	42
Figura 5.1 – Diagrama esquemático das etapas do procedimento de medida de CDTE	48
Figura 5.2 – (a) Esquema de medidas de CDTEFI em que a incidência de luz ocorre junto com o Campo elétrico quando o sistema de dipolos está sendo polarizado e congelado. (b) Esquema de medidas de CDTEFI em que a incidência de luz ocorre após atuação do Campo elétrico, ou seja, quando o sistema de dipolos já está polarizado e congelado. O momento da incidência de luz está indicado pela flecha negra vertical.	52
Figura 5.3 – (a) - Equipamentos utilizados para as medidas de CDTE. (A) Criostato, (B) Fonte de Tensão elétrica, (C) Controlador de temperatura, (D) Eletrômetro. (b) - (E) Bomba de vácuo.....	54
Figura 5.4 – Equipamentos utilizados nas medidas de CDTE, CDTEFI e Corrente x Tensão elétrica ($I \times V$). (a) – (A) Visão geral do Sistema, (b) - (B) Criostato, (c) - (C) suporte de fixação da amostra, (d) - (D) Compressor de circuito fechado gás Hélio, (e) – (E) Bomba de vácuo e medidor de Pressão, (f) –(F) Controlador e medidor de temperatura, (g) –(G) <i>Laser</i> , (h) – (H) Incidência do <i>Laser</i> sobre a amostra, (i) – (I) Incidência do <i>LED</i> sobre a amostra.....	56
Figura 6.1 - Transmitância em função do comprimento de onda da energia luminosa incidente para SnO ₂ :Er. Detalhe: Estimativa da energia de <i>bandgap</i> do SnO ₂	58

Figura 6.2 - Transmitância em função do comprimento de onda da energia luminosa incidente para GaAs. Detalhe: Estimativa da energia de <i>bandgap</i> do GaAs monocristalino.....	60
Figura 6.3 - Difratoograma de raios-X de $\text{SnO}_2:1\%\text{Er}^{3+}$ depositados por evaporação resistiva.....	61
Figura 6.4 - Difratoograma de raios-X do substrato de GaAs.....	62
Figura 6.5 – (a) e (b) Micrografias obtidas por Microscopia Óptica da amostra do tipo HET1: (a) aumento de 25x e (b) 50 vezes. (c) MEV para a amostra do tipo HET1 com ampliação de 2000 vezes.....	63
Figura 6.6 – Arranjo inicial das partículas carregadas constituintes da heteroestrutura GaAs/ $\text{SnO}_2:\text{Er}$, antes de aplicar qualquer polarização elétrica ou variação de temperatura. A inserção representa uma parte ampliada, mostrando a distribuição aleatória dos dipolos no lado SnO_2 da amostra.....	65
Figura 6.7 - Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 polarizada em 300 K, sob pressão de 10^{-6} torr, luz ambiente e tensão elétrica de polarização de -10 V.....	66
Figura 6.8 - Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 polarizada em 300 K, 235 K e 220 K, sob vácuo de 10^{-6} torr, luz ambiente e tensão elétrica de polarização de -10 V e -20 V, com tempo de polarização de 10 minutos.....	67
Figura 6.9 - Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 polarizada em 235 K e 220 K, sob vácuo de 10^{-6} torr, sem luz e tensão elétrica de polarização de -20 V, com tempo de polarização de 0 e 10 minutos.....	70
Figura 6.10 - Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 polarizada na faixa de temperatura de 300 K até 80 K, sob pressão de 10^{-6} torr, sem luz, com tensão elétrica de polarização V_p de 20 V e V_p de -20 V, com temperatura final de 350 K.....	71

Figura 6.11 - Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 polarizada na faixa de temperatura de 300 K até 80 K, sob pressão de 10^{-6} torr, sem luz ambiente, com $V_p = -10$ V, -15 V e -20 V, com temperatura final de 350 K.....	73
Figura 6.12 – Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 na faixa de temperatura de 300 K a 80 K, sob pressão de 10^{-6} torr, sem luz, com tensões de polarização (V_p) de 10 V, 15 V, 20 V, -15 V e -20 V, com temperatura final de 350 K.....	75
Figura 6.13 – 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.....	79
Figura 6.14 - CDTE em criostato com circuito fechado de gás Hélio. Detalhe: Destaque para a banda de CDTE formada nestas medidas com valores relativos dos picos de corrente.	81
Figura 6.15 – CDTE e CDTEFI no criostato com circuito fechado de He, sendo que na curva vermelha, foi irradiado <i>Laser</i> de He-Cd durante 20 min, na temperatura de 80 K e retirado durante a rampa de elevação de temperatura, ou seja, durante a medida.....	82
Figura 6.16 – CDTE e CDTEFI no criostato com ciclo fechado de gás He, comparando medidas com e sem polarização, bem como, com e sem incidência de <i>Laser</i>	84
Figura 6.17 – CDTE e CDTEFI no criostato com circuito fechado de He, destacando a extinção ou diminuição da banda de CDTE das medidas com luz de <i>LED</i> de InGaN em comparação com a medida de CDTE clássica (no escuro), sob efeito do mesmo campo elétrico de polarização.....	86
Figura 6.18 - CDTEFI no criostato com circuito fechado de He, comparando as medidas com <i>Laser</i> de He-Cd e <i>LED</i> InGaN apenas em 80 K com a medida na qual o <i>LED</i> ficou ativo sobre a amostra até 350 K. Detalhe: CDTEFI no criostato com circuito fechado de He, mostrando apenas a medida onde a excitação com o <i>LED</i> ocorreu durante todo o tempo do procedimento.....	88

Figura 6.19 – Diagrama de coordenadas configuracionais para ilustrar a diferença entre a energia de excitação óptica $h\nu$ do <i>Laser</i> ou <i>LED</i> e a energia de ativação térmica E_a dos defeitos da heteroestrutura	89
Figura 6.20 – (a) Diagrama dos dipolos orientados pela ação do campo elétrico em temperatura ambiente. (b) Distribuição dos ângulos dos dipolos relacionados à direção do campo elétrico.....	90
Figura 6.21 – Diagrama representando a origem da corrente, que é detectada em função do aumento da temperatura, com o eletrômetro conectado e a reorganização dos dipolos para seus estados de equilíbrio.....	93
Figura 6.22 - Pico de CDTE em função da tensão elétrica de polarização aplicada. O eixo y da esquerda indica o valor absoluto da corrente (módulo), enquanto o da direita indica o valor real medido pelo Eletrômetro.....	95
Figura 6.23 - Pico de CDTE em função da energia de ativação avaliada para diversas tensões de polarização na heteroestrutura GaAs/SnO ₂ :Er. Polarização reversa significa que o GaAs recebe o polo positivo da fonte do campo elétrico e direta quando recebe o negativo.....	96
Figura 6.24 – Orientação dipolar na heteroestrutura GaAs/SnO ₂ :Er para polarização negative do substrato de GaAs, mostrando uma menor concentração de dipolos na região interfacial da amostra.....	99
Figura 6.25 – Diagrama representando a origem da corrente, pico de CDTE, agora com polarização direta, ilustrando o pico de CDTE positivo, contrastando com a representação da Figura 6.21, onde ele é negativo.....	100
Figura 6.26 – Corrente em função da temperatura para um valor fixo de polarização aplicado de 10 V. Detalhe: Plote de Arrhenius para obter a energia de ativação para temperatura ambiente. Plote para obter a energia de ativação próximo à temperatura ambiente.....	101

Figura 6.27 - Corrente-Voltagem para a amostra tipo HET1 de 200 K e 295 K, sob vácuo de 10^{-5} torr, sem luz.....	102
Figura 6.28 – Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) em diversas temperaturas. Detalhe inferior: Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) à 200 K para facilitar a visualização. Detalhe superior: Diagrama do esquema de montagem dos equipamentos na amostra para polarização (verde), medidas de ($i \times V$) (azul) e CDTE (vermelho).	103
Figura 6.29 - Comparação entre as medidas de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada realizadas em 6 temperaturas diferentes, sendo elas, 200 K, 225 K, 250 K, 275 K, 294 K e 350 K. Detalhe: Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) em escala logarítmica para facilitar a visualização e separação das curvas, semelhante à literatura (GÖKCEN et al., 2011; TURUT et al., 2020)	104
Figura 6.30 – (a) ($i \times V$) na temperatura de 200 K, (b) ($i \times V$) na temperatura de 225 K, (c) ($i \times V$) na temperatura de 250 K, (d) ($i \times V$) na temperatura de 275 K, (e) Diferença entre os valores máximos de corrente em nA e percentual.....	107
Figura 6.31 – Medidas de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$), ilustrando a série de 8 medidas feitas de modo diferente, para facilitar a comparação e visualização dos resultados obtidos.....	109
Figura 6.32 - Medidas de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$). (a) Polarização reversa e (b) Polarização direta, que não apresenta o mesmo comportamento.....	110
Figura 6.33 – Representação do diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs quando unidos e as partículas que geram corrente elétrica, bem como formação de dipolos. (a) Polarização direta. (b) Polarização direta com luz monocromática (<i>Laser</i> ou <i>LED</i>). (c) Polarização reversa. (d) Polarização reversa com luz monocromática (<i>Laser</i> ou <i>LED</i>)	112
Figura 6.34 – Espectro de fotoluminescência da heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :2%Eu com tratamentos térmicos de 200 °C/1 h e 400 °C/20 min, e dos filmes de SnO_2 :2%Eu com	

tratamento térmico de 500 °C/1 h e 1000 °C/1 h. Excitação de 350 nm (3,54 eV), do *Laser* Kr⁺..... 115

Figura 6.35 – Difratoograma de raios-X das heteroestruturas do tipo HET2. Planos cristalinos referentes às fichas cristalográficas JCPDS 32-0389 (GaAs, sistema cúbico) e JCPDS 41-1445 (SnO₂, sistema tetragonal, estrutura rutilo) são identificados. (a) GaAs/SnO₂:0,05%Eu, (b) GaAs/SnO₂:0,1%Eu, (c) e (d) GaAs/SnO₂:2%Eu. (a), (b) e (c) TT de 200 °C/1 h, (d) TT de 400 °C/20 min..... 117

Figura 6.36 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (magnitude 10.000 vezes) de: (a) amostras de SnO₂:2%Eu e (c) GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 150 °C/1 h..... 118

Figura 6.37 - Disposição inicial das partículas constituintes da heterojunção de GaAs/SnO₂:Eu³⁺. Antes da aplicação de qualquer tensão elétrica em seus terminais ou variação de temperatura..... 119

Figura 6.38 - 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 (V_p) de 20 V, 15 V, 10 V, -10 V e -20 V, com temperatura final de 350 K. Detalhe: Medida sem tensão de polarização (V_p)..... 120

Figura 6.39 -Orientação dipolar da Heteroestrutura com atuação de campo elétrico presente..... 123

Figura 6.40 - Representação da medida de corrente em função da elevação da temperatura, momento em que é detectada a variação de corrente (Eletrômetro) e destacando a desorientação dos dipolos..... 123

Figura A 1 – Diagrama mostrando um exemplo de possível aplicação tecnológica de um dispositivo usando a heteroestrutura do tipo HET1..... 146

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Identificação das amostras da heteroestrutura GaAs/SnO₂..... 43

Tabela 6.1 – Parâmetros obtidos das bandas de CDTE com diferentes tensões elétricas de polarização (V_p)..... 77

Tabela 6.2 – Energia de ativação em função da temperatura onde houve o pico de corrente (HET1) 97

Tabela 6.3 - Energia de ativação em função da temperatura onde houve o pico de corrente (HET2) 125

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2DEG = *Two dimensional electron gas* (Gás eletrônico bidimensional)

2D = Espaço bidimensional

3D = Espaço tridimensional

a = Parâmetro de rede a

AFM = Atomic force microscopy (Microscopia de força atômica)

AG1 = Amostra de GaAs de 332 nm de espessura

A_I = Área do eletrodo

As_i = Átomo de Arsênio intersticial

b = Parâmetro de rede b

b_L = Taxa de resfriamento

b_H = Taxa de aquecimento

B = largura do pico de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (em radianos)

c = Parâmetro de rede c

CDTE = Corrente de despolarização termicamente estimulada

CDTEFI = Corrente de despolarização termicamente estimulada fotoinduzida

DLTS = Espectroscopia transiente de nível profundo

DRX = Difração de raios-X

E = Campo elétrico

E_C = Energia de condução

E_F = Energia de Fermi

E_G = Energia de *bandgap*

E_a = Energia de ativação

E_V = Energia de valência

EL2 = Defeito EL2

E_p = Campo elétrico de polarização

Er = Érbio

ESA = *excited state absorption* (Absorção do estado excitado)

Eu = Európio

FCTE = Fotocorrente termicamente estimulada

GaAs = Arseneto de Gálio

h = Constante de Planck

HET1 = Heteroestrutura tipo 1

HET2 = Heteroestrutura tipo 2

i = Corrente elétrica

I_f = Corrente elétrica de operação do equipamento eletrônico

I_p = Corrente elétrica de proteção, que circula pela amostra

IV = Infravermelho

$j(T)$ = Densidade de corrente elétrica

k - Constante de proporcionalidade que depende da forma do cristalito

k_B = Constante de Boltzmann

k_e = Parcela imaginária do índice de refração de semicondutores

LD = Diodos de *Laser*

LED = *Light emitting diode* (Diodo emissor de luz)

MBE = *Molecular beam epitaxy* (Epitaxia por feixe molecular)

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

MOS = Metal-óxido-semicondutor

n = Múltiplo inteiro

n_a = Contato normalmente aberto

n_c = Índice de refração complexo de semicondutores

n_f = contato normalmente fechado

n_r = Parcela real do índice de refração de semicondutores

NIR = *Near infra-red* (Infravermelho próximo)

p = Tamanho do dipolo

p = Momento de dipolo elétrico

P_o = Polarização inicial em equilíbrio

PDH = *Plesiochronous Digital Hierarchy* (Hierarquia Digital Plesiócrona)

PL = *Photoluminescence* (Fotoluminescência)

PLD = *Pulsed Laser Deposition* (Deposição por *Laser* pulsado)

Q = Carga total liberada na despolarização

R = Resistência elétrica

RE = *Rare earth* (Terra rara)

rms = *Root mean square* (Raiz quadrática média)

SBDs = *Schottky Barrier Diode* (Barreira de diodo Schottky)

SDH = *Synchronous Digital Hierarchy* (Hierarquia Digital Síncrona)

SnO_2 = Dióxido de Estanho

t = Tamanho do cristalito

t_o = Tempo inicial (retardo) para medida de despolarização termicamente estimulada

t_{dc} = Tempo de descarga capacitiva

t_p = Tempo de polarização

τ = Tempo de relaxação dipolar

τ_o = Fator pré-exponencial para o tempo de relaxação, na expressão de Arrhenius

T = Temperatura

TE = Transferência de energia

TI = Tecnologia da informação

TL = Termoluminescência

TNL = Temperatura de Nitrogênio líquido

T_o = Temperatura inicial

T_p = Temperatura de polarização

T_{pi} = Temperatura do pico de corrente

TR = Terras-raras

U = Energia potencial por dipolo

UV = Ultravioleta

V = Tensão elétrica aplicada

V_{As} = Vacância de Arsênio

$VDRs$ = *Voltage-Dependent Resistors* (Resistores dependentes da Tensão elétrica)

V_f = Tensão elétrica de operação do equipamento eletrônico

V_{Ga} = Vacância de Gálio

VIS = Luz visível

V_o = Vacância de oxigênio

V_p = Tensão elétrica de polarização

V_r = Tensão de ruptura

$\alpha(T)$ = Frequência de relaxamento para a desorientação do dipolo

α_o = Frequência de relaxamento característica

α = Coeficiente de absorção

Δ = Variação

θ = Ângulo de Bragg;

λ = Comprimento de onda

ν = Frequência

ϕ - Fator geométrico dependente da estrutura de rede do material

SUMÁRIO

1. MOTIVAÇÃO.....	22
2. OBJETIVOS.....	24
3. INTRODUÇÃO.....	25
3.1. Semicondutores utilizados neste trabalho: SnO ₂ e GaAs.....	27
3.1.1. Dióxido de Estanho (SnO ₂)	27
3.1.2. Arseneto de Gálio (GaAs).....	29
3.1.3. Heteroestrutura GaAs/SnO ₂ :Er e GaAs/SnO ₂ :Eu.....	31
3.1.4. Defeitos mais comuns nesses semicondutores.....	33
3.1.5. Corrente i x Tensão elétrica (V) na junção entre os semicondutores.....	36
4. AMOSTRAS UTILIZADAS.....	38
4.1. Heteroestrutura tipo 1 (HET1)	38
4.2. Heteroestrutura tipo 2 (HET2)	40
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	43
5.1. Transmitância	43
5.2. Difração de raios-X.....	44
5.3. Caracterização elétrica: Medidas de corrente elétrica em função da tensão elétrica (i x V)	45
5.4. Medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE)	45
5.4.1. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada Fotoinduzida (CDTEFI).....	50
5.4.2. Procedimento Experimental para CDTE.....	53
5.4.3. Sistema de medidas de CDTE.....	54
5.4.4. Sistema de medidas de CDTEFI.....	55
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58

6.1. Caracterização Óptica (HET1)	58
6.2. Caracterização estrutural e morfológica (HET1)	61
6.3. Caracterização através de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) da amostra HET1	64
6.3.1. Efeitos de luz ambiente e monocromática nas medidas de CDTE.....	78
6.3.1.1. CDTEFI com incidência de <i>Laser</i> de He-Cd (banda de emissão centralizada em 325 nm – 3,82 eV)	80
6.3.1.2. CDTEFI com incidência de <i>LED</i> de InGaN (emissão em 450 nm – 2,76 eV)	86
6.4. Identificação dos Dipolos – Comportamento dipolar da Heteroestrutura 1 (HET1)	90
6.5. Caracterização da heteroestrutura através de medidas de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) (HET1)	100
6.5.1. Efeito da polarização e temperatura no comportamento da interface GaAs/SnO ₂	102
6.5.2. Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) sob incidência de luz.....	106
6.6. Caracterização Óptica da amostra HET2.....	115
6.7. Caracterização estrutural e morfológica (HET2)	117
6.8. Caracterização através de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) da amostra HET2.....	119
6.9. Identificação dos dipolos - Comportamento dipolar da Heteroestrutura tipo 2 (HET2)	120
7. CONCLUSÕES.....	126
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
APÊNDICE A: Exemplo de possível aplicação da heteroestrutura do tipo HET1 em circuito eletrônico de proteção contra elevação de tensão elétrica.....	146

1. MOTIVAÇÃO

A motivação primordial desta pesquisa é contribuir com dados e estudos que visem a compreensão de fenômenos ainda não totalmente claros envolvendo os materiais semicondutores Arseneto de Gálio (GaAs) e Dióxido de Estanho (SnO₂) e suas combinações na forma de heteroestrutura. Esses fenômenos vêm sendo estudados ao longo dos últimos anos pelo grupo de pesquisa no Laboratório de Fenômenos Eletro-ópticos, buscando colaborar e melhorar o entendimento do estado de cargas dos defeitos, bem como as interações entre os defeitos presentes nestes materiais. Esse estudo visa, de modo geral, contribuir para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e para a microeletrônica, tão demandada em dias atuais em todo o planeta, desde a indústria para equipamentos de TI (Tecnologia da Informação) às grandes indústrias automobilísticas. Um exemplo recente da importância global destes materiais foi a grande escassez de semicondutores para fabricação de *chips* para automóveis durante a pandemia da Covid.

Este trabalho propõe uma verificação das propriedades elétricas da heteroestrutura SnO₂/GaAs, onde o dióxido de estanho está dopado com diferentes íons terras-raras, através de medidas de corrente elétrica em função da tensão elétrica ($i \times V$), também da resistência elétrica em função da corrente elétrica ($R \times i$) e, como eixo estrutural principal da pesquisa estão as medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE) na heteroestruturas de SnO₂/GaAs, buscando relacionar os resultados destas três técnicas com os demais estudos e resultados já obtidos em nosso grupo de pesquisa, tais como, absorção óptica, luminescência, entre outros. Destaca-se aqui a descoberta da condutividade aumentada da heterojunção quando comparada aos filmes individualmente depositados (PINEIZ et al., 2010) e a luminescência obtida da heterojunção GaAs/SnO₂ dopada com Eu³⁺, também não conseguida em filmes depositados individualmente sobre substrato de vidro (BUENO et al., 2015). Além desses artigos, vários estudos já vêm sendo realizados em nosso grupo para a investigação da heteroestrutura GaAs/SnO₂. Desta forma, uma caracterização mais detalhada, abordando diversos aspectos deste sistema, pode ser encontrada nas referências: (BUENO et al., 2013; BUENO et al., 2016; BUENO et al., 2018; BUENO e SCALVI, 2019; BUENO et al., 2020; MACHADO et al., 2020). Estes estudos contribuíram para gerar boa quantidade de dados conclusivos sobre esta heteroestrutura. Eu³⁺ e Er³⁺ possuem interessantes características de luminescência, em várias regiões do espectro visível e infravermelho próximo (MORAIS et al., 2008).

Uma das transições do íon Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) propicia a luminescência em torno de 1,54 μm , que coincide com o mínimo de absorção de fibras óticas à base de sílica e, portanto, emissores e amplificadores de semicondutores dopados com Er^{3+} são de grande interesse. Transições do íon terra-rara trivalente Eu^{3+} ocorrem na faixa espectral do visível, no vermelho (580-610 nm). Em Eu^{3+} as transições são do tipo intra-4f, similar ao Er^{3+} (MORAIS et al, 2008). Esses fenômenos, principalmente a luminescência proporcionada dos íons Eu^{3+} e Er^{3+} quando estão dopando a camada de SnO_2 na heteroestrutura, podem estar ligados a presença de dipolos elétricos, o que é investigado neste trabalho. Diante destas propriedades das heteroestruturas citadas, a motivação principal é estabelecer possíveis relações entre esses fenômenos de luminescência observados e a formação de dipolos elétricos nas heterojunções, já que conforme será visto aqui, a luz altera de modo significativo a formação dos dipolos. A técnica de CDTE tem sido utilizada para realizar medidas de corrente elétrica em função da temperatura da amostra, permitindo assim, analisar o comportamento dos defeitos dipolares do material. Uma das suas principais características é a possibilidade de utilização dos mesmos terminais onde se aplica o campo elétrico para, também, realizar a leitura da corrente elétrica com a elevação controlada da temperatura no criostato, sem a necessidade da montagem de um circuito envolvendo amostra, fonte de tensão elétrica e eletrômetro numa montagem em série, como na maioria das medidas elétricas convencionais. Como motivação principal deste trabalho, pretende-se, com os resultados, contribuir e disponibilizar dados adicionais sobre as características dos semicondutores aqui estudados, visando o melhor controle das características da heteroestrutura SnO_2/GaAs e maior conhecimento de suas propriedades, seja em aplicações tecnológicas ou em continuidade de pesquisa, principalmente na optoeletrônica. A técnica tem sido amplamente utilizada para o estudo de vários tipos de materiais, tais como sólidos iônicos (filmes e cristais de haletos alcalinos da família KCl, dopados com impurezas metálicas) (RUSSO et al., 2012; SCALVI, 2000; SCALVI et al., 2003; CARVALHAES, 2008), polímeros, óxidos e até mesmo para análises em materiais semicondutores, como por exemplo, SnO_2 e GaAs (FERREIRA et al., 2015; WALKER et al., 2020; SCALVI et al., 1993; SILVA et al., 1995). A técnica de CDTE com Luz (CDTEFI) também é aplicada neste trabalho e busca confirmações adicionais para relacionar efeitos anteriormente obtidos com os dipolos na heteroestrutura SnO_2/GaAs .

2. OBJETIVOS

O trabalho possui como objetivos principais:

1 - Investigar, através da técnica de CDTE e CDTEFI, das propriedades elétricas e ópticas das heteroestruturas formadas por GaAs/SnO₂, sendo que a camada formada pelo filme fino de SnO₂ tem dopagem de íons terras-raras Er³⁺ (Érbio) ou Eu³⁺ (Európio). Esta investigação consiste no estudo de características, tais como: picos de corrente elétrica (CDTE) em função da variação da temperatura, posição e magnitude destes picos durante o processo termicamente estimulado; investigando como a intensidade e sentido do campo elétrico (E) aplicado influenciam nos valores máximos e mínimos destes picos; análise da influência de luz, bem como também, no sinal dos picos. O estudo também envolve a análise do tempo de relaxação (τ) associado aos dipolos presentes no material, formados principalmente por íons de Érbio (Er⁻) e Vacâncias de Oxigênio (Vo⁺) na camada de SnO₂ e defeitos estruturais (EL2⁺), na camada de GaAs, como também a investigação e possível relação entre os picos de CDTE encontrados e a energia de ativação (E_a) dos defeitos presentes nos materiais que constituem a heteroestrutura.

2 - Relacionar os resultados obtidos com as medidas de CDTE e CDTEFI com os dados obtidos sobre esses materiais por outras técnicas de caracterização elétrica, óptica e estrutural, bem como, comparação das diferenças entre as duas.

3 – Estudar o comportamento da interface através de medidas de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$).

4 - Por fim, contribuir com novos estudos e aprofundamento do conhecimento sobre os materiais envolvidos, principalmente nos que se referem às suas propriedades elétricas e ópticas, com objetivo de utilização tecnológica, tais como fabricação e aprimoramento de dispositivos para a aplicação em equipamentos optoeletrônicos, tais como, componentes eletroluminescentes, *Laser*, amplificadores ópticos e sensores de gás.

3. INTRODUÇÃO

De maneira geral, materiais semicondutores se destacam nas aplicações em sensores de estado sólido, chips de computadores e televisores, celulares, tablets, catalisadores de oxidação, janelas aquecidas, ou seja, uma gama enorme de dispositivos de informática, eletroeletrônicos, rádios de telecomunicações, osciladores de rádios de transmissão micro-ondas PDH (*Plesiochronous Digital Hierarchy*) e SDH (*Synchronous Digital Hierarchy*), permitindo a transmissão de voz e dados em bandas de frequências específicas e ajustáveis eletronicamente, equipamentos multiplexadores via fibras ópticas, entre outros (NERA, 1998; ALSHAMMARI et al., 2017; GHARESI et al., 2017; WANG et al., 2014; WEI et al., 2015).

Filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) são de grande interesse para utilização como óxidos condutores em eletrodos transparentes em muitos sistemas optoeletrônicos (MINAMI, 2000; WHITE et al., 2009) e podem 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 (NERA, 1998; ALSHAMMARI et al., 2017), destacando esta matriz principalmente pela necessidade atual e importância do aprimoramento constante de novas formas e tecnologias de produção de energia elétrica e térmica de maneira mais eficaz, com melhor rendimento, com baixos custos na medida do possível e com produção em magnitude industrial. De forma que o acesso e a comercialização possam ser em larga escala, já que é nítida, em tempos recentes, a dependência da população global destes tipos de tecnologia.

Atualmente, também há 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 (FRANCO JÚNIOR et al., 2017) e fotocatálise (ZHANG et al., 2017). O SnO_2 é um dos semicondutores óxidos mais usados como material básico na fabricação de sensores de gás (ADAMOWICZ et al., 2008; BARSAN; SCHWEIZER-BARBERICH; GÖPEL, 1999; BARSAN; WEIMAR, 2001; ZEFERINO et al., 2013; GÖKCEN et al., 2011; TURUT et al., 2020). O 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 na matriz hospedeira, além de apresentarem interessantes propriedades ópticas, como por exemplo, alta

transparência no espectro visível e refletividade no infravermelho próximo (DAS; JAYARAMAN, 2014). Ainda que mais raro, SnO_2 também pode ser um semicondutor do tipo p se adequadamente dopado. Por exemplo, dopado com Gálio (TSAY et al., 2015) ou com Zinco (GUIPENG et al., 2016).

Porém, para aprimorar e otimizar, trazendo melhoria de performance aos dispositivos no que diz respeito às suas propriedades elétricas e ópticas, é comum o SnO_2 necessitar de modificações estruturais, ou seja, a adição de dopante. Isto permite trabalhar com o material, modificando, por exemplo, sua condutividade, absorção óptica, sensibilidade a determinados gases, de acordo com o interesse e necessidade em determinadas aplicações específicas (SUN; SOITAH; YANG, 2010).

Utilizando íons terras-raras Eu^{3+} ou Er^{3+} como dopante do SnO_2 , estes íons ocupam o sítio do Sn^{4+} na matriz, agindo como aceitadores, ou seja, eles capturam elétrons livres de um material que é, naturalmente do tipo-n, o que provoca uma compensação de cargas (MORAIS et al., 2005; MACHADO et al., 2019).

Por outro lado, o outro material objeto 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). GaAs de alta qualidade possui mobilidade eletrônica superior a muitos materiais semicondutores, inclusive do SnO_2 , o que o torna muito desejado para a indústria da optoeletrônica (MACHADO et al., 2020).

O 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 sendo excitados para o vale Γ , de alta mobilidade (SZE; NG, 2007). Os filmes finos desse material possuem um grande número de aplicações: heteroestruturas (LODHA; JANES, 2006), células solares (BELGHACHI; HELMAOUI, 2006), diodos emissores de luz (ZHAO et al., 2014) e *Lasers* (YOO et al., 1997). Essas aplicações estão relacionadas a sua alta mobilidade eletrônica devido à transição direta do *bandgap*, conforme já mencionado, quando comparado ao silício (valores típicos de $8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em 300 K, para GaAs e Si, respectivamente) (SZE; NG, 2007).

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. Um exemplo disso pode ser verificado na Figura 3.6 que será apresentada na seção 3.1.3, mais adiante. Com a possibilidade de elétrons do SnO_2 ficarem alojados nessa região, ficam confinados, criando desta forma

um poço quântico com um gás de portadores com alta mobilidade eletrônica (2DEG) (PINEIZ et al., 2010; WANG; LEGGE, 1978). Este confinamento dos portadores de carga em poços quânticos na região interfacial modifica a natureza do movimento dos mesmos, alterando os mecanismos de espalhamento e afetando diretamente as propriedades de transporte elétrico. Por conta desta influência nas propriedades de transporte elétrico e movimento de portadores de carga, características intrínsecas da heterojunção, o presente trabalho busca relacionar medidas de CDTE 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.

3.1. Semicondutores utilizados neste trabalho: SnO_2 e GaAs

Nesta seção são apresentados alguns aspectos fundamentais sobre os materiais das amostras de heteroestruturas que foram utilizadas neste trabalho: GaAs, como também SnO_2 e suas dopagens com os íons terras-raras Érbio (Er) ou Európio (Eu). Também são mostrados os principais aspectos da heteroestrutura e suas aplicações tecnológicas.

3.1.1. Dióxido de Estanho (SnO_2)

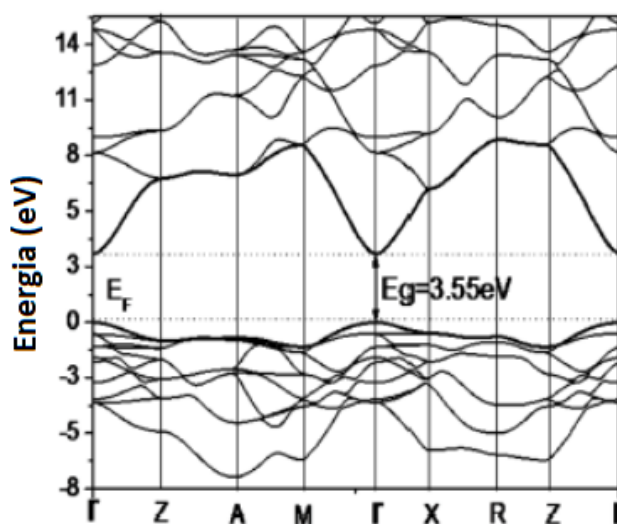
Conforme já mencionado, dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor naturalmente do tipo-n, porém, o mecanismo efetivamente responsável pela natureza da condutividade tipo-n (normalmente atribuída às vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais) ainda não é totalmente compreendido (WATANABE et al., 2014). Este material possui *bandgap* largo com valor da ordem de 3,6 eV para o semicondutor intrínseco (TSUDA et al., 1991). A natureza da transição, se é direta ou indireta em SnO_2 , é um assunto que gera certa controvérsia, devido à complexidade do diagrama de bandas de energia deste semicondutor óxido. Apenas medidas de absorção óptica não são capazes de determinar a natureza da transição entre as bandas de energia deste material (FLORIANO, 2008; FLORIANO et al., 2010).

O método de deposição de filmes, estabilidade estrutural da amostra, estequiometria da superfície do óxido, temperatura e atmosfera de calcinação, alta área

proveniente da baixa densificação e um bom controle de defeitos também podem influenciar nas características de condutividade e *bandgap* (BUENO et al., 2013). O método de síntese também é um fator que precisa ser considerado, principalmente para a condutividade, que é moderada no caso de rotas *sol-gel* (AL-JAWAD; ELTTAYF; SABER, 2017; LENG et al., 2012; RAI, 2010). Quando é depositado por técnicas de evaporação, a condutividade é similar à obtida em rotas *sol-gel* (RAHMAN; ISLAM; HOGARTH, 1987; RAVARO; SCALVI, 2011), mas os filmes de SnO₂ evaporados apresentam um sinal elétrico mais estável quando comparados com filmes depositados por *sol-gel dip-coating*.

Um exemplo do diagrama de bandas é mostrado na Figura 3.1, no qual a estrutura de bandas é calculada para o SnO₂, e apresenta *bandgap* direto.

Figura 3.1 – Estrutura de bandas de SnO₂.

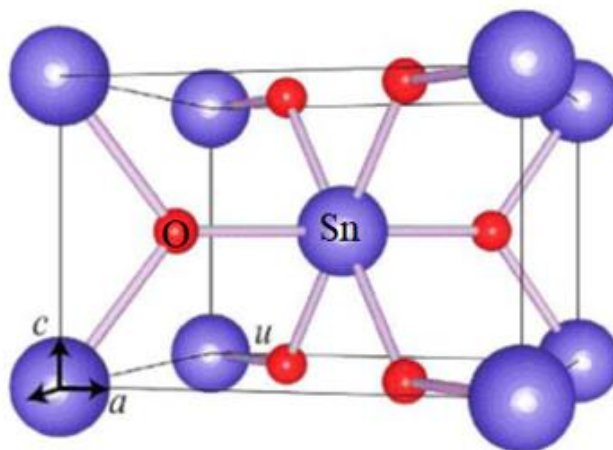


Fonte: FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2014.

Os filmes finos de SnO₂ são tecnologicamente importantes pelo fato de possuírem alta refletividade na região do infravermelho (IV), e transparência no espectro visível acima de 90 % (RAY; KARANJAY; DASGUPTA, 1998), alta condutividade elétrica, dependente do tipo de processamento, podendo ser alterada pelo processo de dopagem, além de boa estabilidade química e mecânica, e uma forte interação com espécies

adsorvidas (CARDOSO; LONGO; PAOLI, 2005). A Figura 3.2 mostra a estrutura cristalina desse óxido, que é tetragonal, tem cela unitária formada por seis átomos, sendo dois de estanho e quatro de oxigênio (BATZILL; DIEBOLD, 2005), com os seguintes parâmetros estruturais: $a = b = 4,73735 \text{ \AA}$, $c = 3,1864 \text{ \AA}$, conforme a ficha JCPDS-ICDD 2003 nº 088-0287. Cada átomo de estanho está localizado no centro de um octaedro regular de oxigênio.

Figura 3.2 – Esquema da cela unitária tetragonal de SnO_2 (estrutura rutilo).



Fonte: Adaptado de SCHLEIFE et al., 2011.

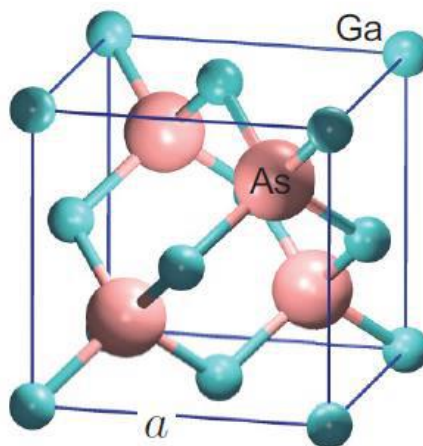
3.1.2. Arseneto de Gálio (GaAs)

Arseneto de gálio é um semicondutor III-V (ADACHI, 1985), possuindo estrutura cristalina cúbica do tipo blenda de zinco (*zincblende*), com quatro átomos de arsênio e quatro átomos de gálio, conforme ilustrado na Figura 3.3. Possui os seguintes parâmetros de rede: $a=b=c= 5,6538 \text{ \AA}$, conforme a ficha JCPDS-ICDD 2003 nº 32-0389. Na forma de *bulk* a estrutura mais estável é a blenda de zinco, porém, quando reduzido a volumes nanoscópicos (nanofios, por exemplo) sua estrutura mais estável passa a ser a *wurtzita* (SPIRKOSKA et al., 2009).

Em relação às técnicas de deposição, filmes finos de GaAs podem ser crescidos através de várias técnicas, principalmente evaporação flash (CAMPOMANES;

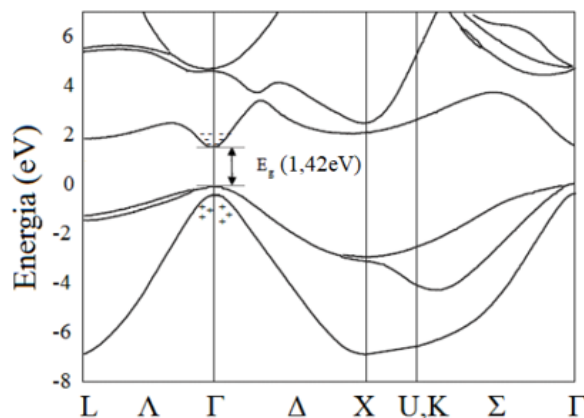
UGUCIONE; SILVA, 2002), *rf magnetron sputtering* e epitaxia por feixe molecular (MBE) (SEMENZATO, 2002; YANG et al., 2011), além da evaporação resistiva, técnica utilizada neste trabalho.

Figura 3.3 – Estrutura cristalina blenda de zinco (*zincblende*) de GaAs.



Fonte: Adaptado de DU; SAKONG; KRATZER, 2013.

Os compostos semicondutores III-V são muito utilizados, com principal destaque, na optoeletrônica e eletrônica de alta velocidade devido ao *bandgap* direto, conforme esquematizado na Figura 3.4. O *bandgap* de GaAs é da ordem de 1,42 eV para material monocristalino (SZE; NG, 2007). Filmes finos de GaAs são utilizados em diversas aplicações, tais 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).

Figura 3.4 – Estrutura de bandas de GaAs.

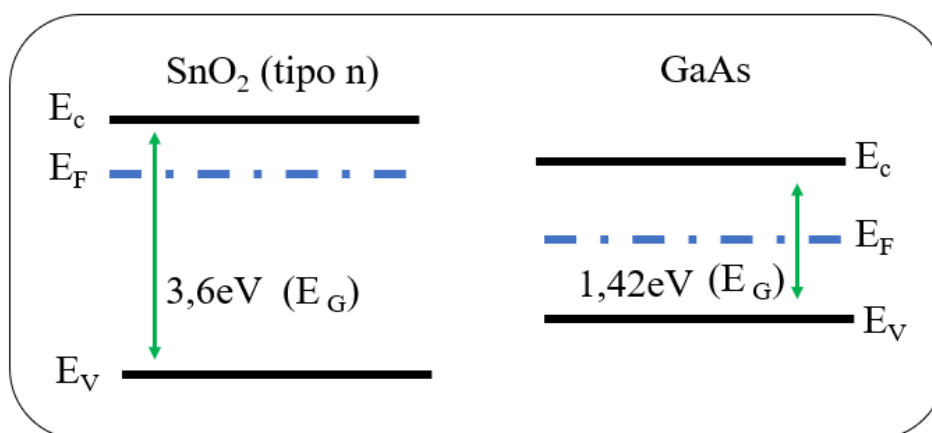
Fonte: Adaptado de SKIERBISZEWSKI, 2002.

3.1.3. Heteroestrutura GaAs/SnO₂:Er e GaAs/SnO₂:Eu

Na indústria destinada a equipamentos de alta tecnologia, de microeletrônica e optoeletrônica, para a fabricação de dispositivos a base de GaAs é extremamente importante conhecer as propriedades do material, tanto da região da superfície como da interface, pois desempenham um papel fundamental na operação de dispositivos tais como metal-óxido-semicondutor (MOS) (SHUYAN et al., 2015). Ao dominar a qualidade interfacial entre essas camadas, pode-se modelar propriedades ópticas e elétricas nestas heteroestruturas, configurando e combinando estes materiais, o que se diferencia de materiais volumétricos (LAURETO et al., 2005; SZE, 1998).

Pensando em contribuir com pesquisas que visam o aproveitamento tecnológico destas combinações e configurações que já vem sendo desenvolvidas pelo nosso grupo de pesquisa, neste trabalho são feitas medidas de CDTE de heteroestruturas GaAs/SnO₂, nas quais incorporaram-se os íons (RE) terra-rara Er³⁺ ou Eu³⁺ no semicondutor óxido transparente (SnO₂) atrelado com um semicondutor de alta mobilidade, o GaAs. Na Figura 3.5 tem-se uma representação dos diagramas de bandas de energia para o SnO₂ e GaAs respectivamente, de forma isolada, com seus “E_G” – Energia de bandgap e “E_F” – posição do nível de Fermi (deslocado para a metade superior no caso de SnO₂ do tipo-n, e central, ou seja, nível de Fermi intrínseco, no caso do GaAs).

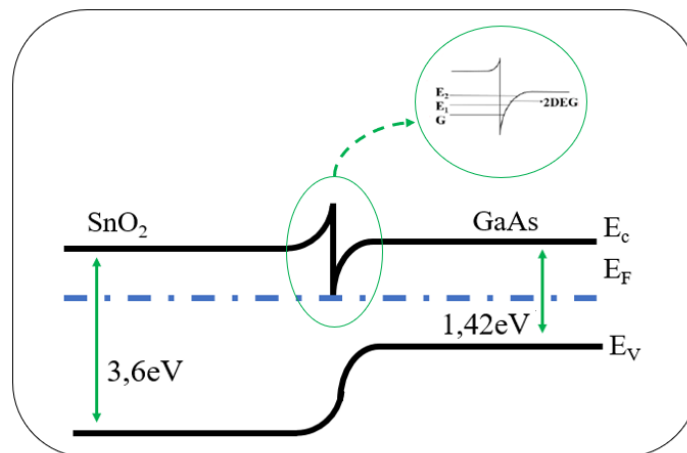
Figura 3.5 - Diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO₂ e GaAs.



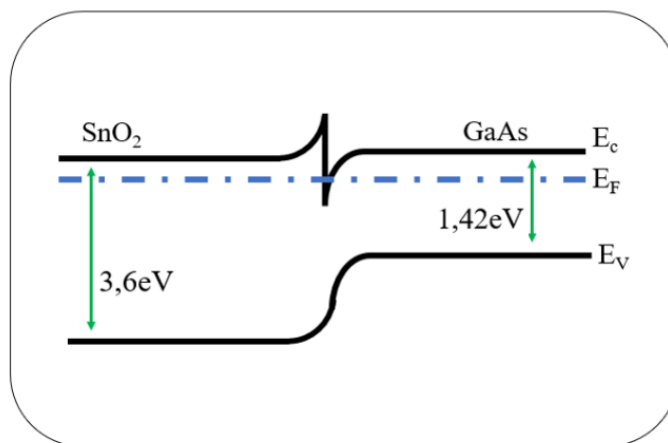
Fonte: Elaborada pelo autor.

Com estes materiais unidos em uma heterojunção, ocorre uma descontinuidade nos perfis das bandas de condução e valência até que a condição de equilíbrio ocorra: igualdade no nível de Fermi em ambos os lados. Alguns elétrons, provenientes da camada de SnO₂, deverão se alojar ao lado do GaAs, ou seja, portadores de carga negativos, em excesso no SnO₂, migram de um semiconductor para outro, produzindo assim o encurvamento das bandas na região da interface, o que também está ligado ao fato de os materiais possuírem *bandgaps* diferentes e à formação de estados interfaciais, devido às diferentes estruturas atômicas de cada um desses semicondutores (PINEIZ, 2009; PINEIZ et al., 2010; WANG; LEGGE, 1978), conforme apresenta a Figura 3.6. Esta região interfacial contém uma grande concentração de elétrons, onde os mesmos permanecem confinados. Isso gera um campo elétrico não uniforme, criando assim um poço quântico com um gás de portadores com alta mobilidade eletrônica (2DEG) (PINEIZ, 2009; PINEIZ et al., 2010; WANG; LEGGE, 1978). Esta descrição pode ser melhor visualizada no detalhe da Figura 3.6(a). Na figura 3.6(b) o nível de Fermi em GaAs está deslocado para cima, já que conforme será visto na próxima seção, existe em GaAs um defeito nativo do tipo doador de elétrons (EL2) (BOURGOIN et al., 1999).

Figura 3.6 – (a) Representação do diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs quando unidos: ocorre a transferência de cargas até que a condição de equilíbrio seja alcançada. Detalhe: Gás bidimensional (2DEG) gerado na região da interface. (b) Mostrando o deslocamento do nível de Fermi quando a camada de GaAs possui um defeito nativo doador de elétrons.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.4. Defeitos mais comuns nesses semicondutores

Na heteroestrutura GaAs/SnO_2 existem vários tipos de defeitos, que podem ser carregados devido à distribuição estatística de cargas livres na matriz. Considerando os

defeitos carregados existentes nas camadas semicondutoras, existem algumas possibilidades de formação de dipolos.

No SnO_2 , além de átomos intersticiais, há também vacâncias de oxigênio (Vo), íons de Érbio (Er) ou Európio (Eu), dependendo da dopagem, que são defeitos comuns na composição do material. O controle de vacâncias em SnO_2 leva a revestimentos transparentes com condutividade elétrica sintonizáveis (IOSAD et al., 2004), que acaba por ser uma propriedade bem explorada em sensores de gás e revestimentos condutores transparentes. A condutividade elétrica do filme de SnO_2 diminui com a dopagem com íons com estado de oxidação menor que de estanho (Sn^{4+}), tais como Al^{3+} , In^{3+} e Cu^{2+} para toda a faixa de temperatura investigada, que pode ser explicada pela coexistência de doadores (defeitos pontuais intrínsecos, como vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais), e aceitadores (substituição de Sn^{4+} por In^{3+} , Cu^{2+} ou Al^{3+}) que se compensam entre si (GÜRAKAR; SERIN; SERIN, 2014).

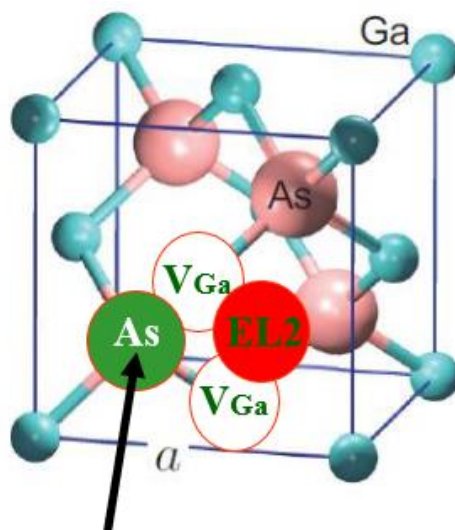
Neste trabalho as amostras são dopadas com íons terras raras Érbio e Európio, um tipo de dopagem que visa sempre o aprimoramento de propriedades ópticas de SnO_2 para diferentes aplicações.

Apenas como um exemplo de aplicação, podemos citar *Lasers* a base do fenômeno de *up-conversion*, no qual diversos tipos dopantes vêm sendo estudados (COFFA et al., 1994; HUSSEIN; ALI, 2017; MOADHEN et al., 2009; RAI, 2010). Esses *Lasers* emitem luz a partir de um nível que tenha energia mais alta que a energia do fóton bombardeado. O processo de *up-conversion* é um processo não linear, possuindo dois ou mais fótons de baixa energia de excitação convertidos em um ou dois fótons de alta energia. Materiais dopados com Er^{3+} são mais adequados em processos de *up-conversion* devido à configuração dos níveis de energia do Er^{3+} (MOADHEN et al., 2009).

O estado de oxidação trivalente de íons terras-raras (RE^{3+}) possui luminescência devido às transições do nível *4f*, independentemente da matriz. No caso do Er^{3+} , essas possíveis transições geram várias linhas de emissão que vão desde o espectro eletromagnético visível até o infravermelho (FU et al., 2016; KOSTKA et al., 2017; SHIVARAMU et al., 2018). Existem inúmeras aplicações decorrentes deste processo, como por exemplo, *displays*, detectores contadores de fótons no infravermelho, *Lasers* de estado sólido e *LEDs* (MORAIS; SCALVI, 2007a; MORAIS; SCALVI, 2007b; YANG et al., 2004; HASSAIRI et al., 2017; HUANG et al., 2013). A transição em torno de 1540 nm do nível *4f* coincide com o mínimo de absorção óptica de fibras ópticas a base de sílica (COFFA et al., 1994). Como mencionado, na heteroestrutura GaAs/SnO_2

existem vários tipos de defeitos que podem formar dipolos. Considerando os defeitos carregados existentes nas camadas semicondutoras, existem algumas possibilidades de comportamento dipolar. O defeito EL2 tem sido encontrado em todos os tipos de GaAs monocristalino, como é o caso de uma das amostras usadas neste trabalho, sendo responsável por uma concentração de elétrons livres maior que a concentração intrínseca (BOURGOIN et al., 1999). Para ter este efeito, o EL2 deve ser ionizado, ou seja, adquirir uma carga positiva (EL2^+), este defeito está ilustrado mais adiante, nas Figuras 3.7, 3.9 desta seção e Figura 6.6 da seção 6.3. Energias de ativação para defeitos intrabandgap tem sido investigadas por outras técnicas, particularmente para o caso de EL2, a energia de ativação determinada por medidas de fotocorrente termicamente estimulada (FCTE) é cerca de 0,26 eV para o EL2 em GaAs (MOHAPATRAANDET al., 1998; PREZAS et al., 2017). A espectroscopia transiente de nível profundo (DLTS) sugere que o nível de EL2 está cerca de 0,80 eV abaixo do fundo da banda de condução e tem carga positiva (EL2^+) (BARDELEBEN et al., 1986). Embora a origem do defeito EL2 no GaAs ainda não tenha sido bem identificada, vários modelos têm sido propostos visando o entendimento da configuração deste defeito, dentre eles, o complexo binário ($\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$, $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}$, $\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$, $\text{As}_{\text{Ga}}\text{As}_{\text{Si}}$) ou o complexo ternário ($\text{V}_{\text{Ga}}\text{AsV}_{\text{Ga}}$, $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}\text{V}_{\text{Ga}}$, $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{As}}$) (DECHUN et al., 2012). Um exemplo através de simulação da formação do defeito EL2 é mostrado na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Estrutura do complexo ternário de dupla vacância de Ga ($\text{V}_{\text{Ga}}\text{AsV}_{\text{Ga}}$).



Átomo de As mais próximo da V_{Ga}

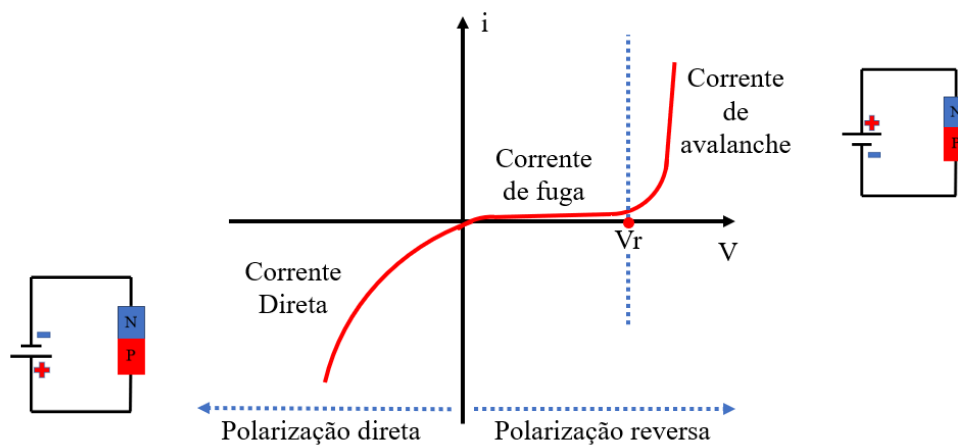
Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.5. Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) na junção entre os semicondutores

Uma heteroestrutura sob polarização perpendicular aos filmes, pode ser entendida em analogia a uma junção pn, de modo geral, a tensão elétrica aplicada em uma junção vai perturbar o delicado balanço entre a corrente de difusão e a corrente de deriva de elétrons e buracos. Sob polarização direta, a tensão elétrica aplicada reduz o potencial eletrostático através da região de depleção, aumentando assim os processos de difusão, tunelamento, recombinação ou emissão termoiônica através da junção, ou seja, tem-se alta corrente elétrica, ou corrente direta. Sob polarização reversa, a tensão aplicada aumenta o potencial eletrostático através da região de depleção e, nessa situação, tem-se baixa corrente elétrica, ou corrente reversa (SZE, 2002).

Este comportamento distinto, dependente da polaridade aplicada, é o que permite as aplicações de semicondutores e que difere o comportamento da curva corrente x tensão elétrica ($i \times V$) do lado positivo e negativo do gráfico, conforme mostra a Figura 3.8, curva típica de dispositivos semicondutores, como por exemplo, um diodo pn. É importante mencionar que nesta figura invertemos os quadrantes referentes às polarizações direta e reversa que normalmente se encontrem em livros didáticos, para que se torne mais plausível a comparação com o que foi efetivamente aplicado neste trabalho.

Figura 3.8 – Curva característica de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) de uma junção do tipo pn, onde V_r é a tensão de ruptura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As características ideais de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) de semicondutores se baseiam nos seguintes pressupostos: (a) A região de depleção tem limites abruptos e, fora dos limites, o semiconductor é considerado eletricamente neutro (ausência de defeitos carregados); (b) a densidade de portadores nos limites está relacionada com a diferença de potencial eletrostático através da junção; (c) a condição de baixa injeção, isto é, a densidade de portadores minoritários injetados, é pequena em comparação com a densidade de portadores majoritários; em outras palavras, a densidade dos portadores majoritários são alteradas de forma insignificante nos limites das regiões neutras pela polaridade aplicada; e (d) nem a corrente de geração, nem de recombinação existem na região de depleção, e as correntes de elétrons livres e de buracos são constantes em toda a região de depleção (SZE; NG, 2007; SZE, 2002).

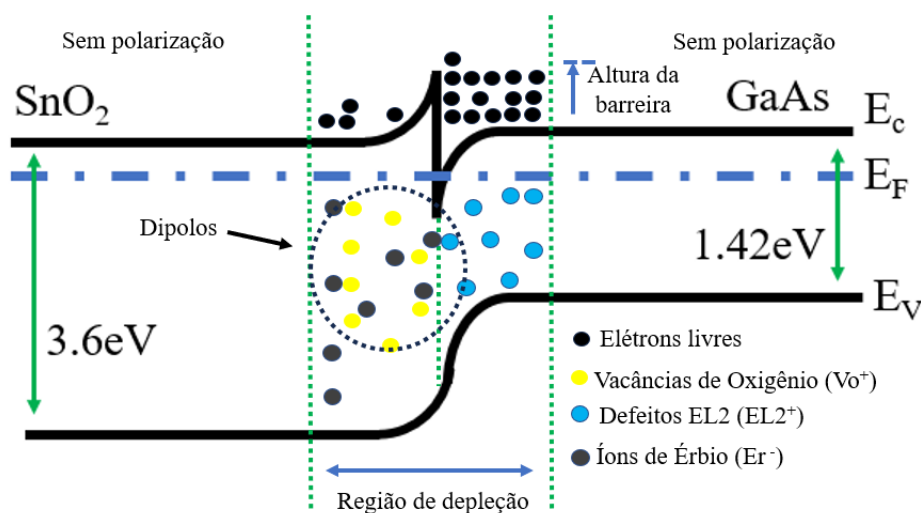
Assim como a diferença de potencial e a temperatura às quais a junção está submetida, a luz também desempenha papel importante no comportamento elétrico dos semicondutores. A interação entre as partículas, consequentemente os dipolos, e o fóton absorvido está associada ao valor da energia de excitação quando próximo da banda de absorção, ou seja, à diferença entre o *bandgap* e a energia óptica incidente ($E_g - h\nu$) (SZE, 2002). Esta energia absorvida pode alterar o estado orientado dos dipolos, se for maior que a energia de ativação (E_a) dos dipolos, faz com que não tenhamos ou tenhamos redução das bandas de CDTE. Entretanto, esta mesma energia que “destrói” as bandas de CDTE, favorece a corrente maior no caso da medida de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$), já que o efeito da incidência de luz aumenta a quantidade de pares-elétron, dependendo da magnitude da energia da luz incidente. Desta maneira, a corrente efetiva através a barreira de potencial, devida ao movimento de elétrons e buracos livres, aumenta. Ressalta-se que no presente trabalho em ambos os casos, trata-se de semicondutores do tipo-n e portanto, a incidência de luz aumenta a concentração de elétrons livres, responsável pelo aumento da corrente elétrica.

O comportamento descrito acima é discutido e ilustrado em detalhes na seção 6.5.2 juntamente com os resultados obtidos, ou seja, o motivo pelo qual a mesma polarização direta, que tem corrente elétrica maior na medida de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$), proporciona bandas de CDTE menores e bandas de CDTE maiores ocorrem com a polarização reversa, isto é, com a polarização onde há Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) de menores magnitudes.

A Figura 3.9 ilustra a região interfacial entre os dois materiais da heteroestrutura sem qualquer tipo de polarização, bem como as partículas que participam das interações

que ocorrem durante as polarizações, tanto na medida de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$), quanto na medida de CDTE. Pelo esquema desta figura é possível observar a aleatoriedade da distribuição das partículas das duas camadas, situação que é fortemente modificada pelos fatores externos ao material que foram utilizados nas medidas, como por exemplo, campo elétrico e luz. Estas modificações são mostradas em mais detalhes na figura 6.33 da seção 6.5.2 juntamente com os resultados das medidas.

Figura 3.9 – Representação do diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs quando unidos e as partículas que geram corrente elétrica, bem como formação de dipolos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4. AMOSTRAS UTILIZADAS

4.1. Heteroestrutura tipo 1 (HET1)

Foram usados substratos de GaAs da Wafer World, que possuem a propriedade semi isolante (não intencionalmente dopado) com a face orientada pelo plano (100) e o

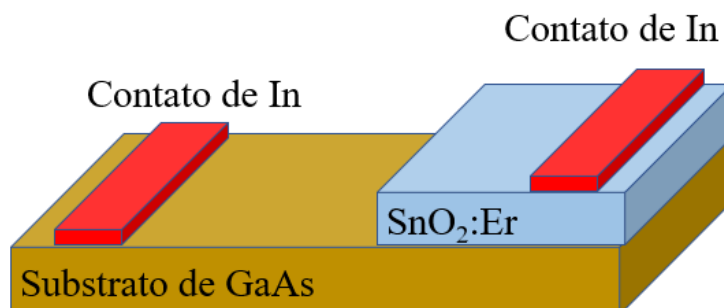
flat (seção transversal do substrato) orientado no plano (110). Possuem espessura de 500 a 600 μm com os dois lados polidos.

Para a deposição de SnO_2 sobre substratos de GaAs foi escolhida a técnica de evaporação resistiva, sendo utilizado como material de evaporação pós de SnO_2 , advindos de uma solução *sol-gel*, que é seca por evaporação do solvente. Para isso, a solução de SnO_2 obtida é seca até sobrar somente cristais do material. Os cristais foram triturados em um almofariz e o pó formado foi tratado a 1.000 $^{\circ}\text{C}$ por cinco horas. Esse pó foi colocado em cadinho de molibdênio, em uma evaporadora construída pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Filmes Semicondutores sob coordenação do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva. Uma das vantagens dessa técnica mista é que torna possível evaporar filmes de SnO_2 onde o dopante e a sua concentração podem ser facilmente alterados devido ao baixo custo de síntese do pó quando comparado com outras técnicas mais sofisticadas, como *sputtering*, MBE, PLD, entre outras.

A Figura 4.1 é uma representação esquemática da amostra HET1, na qual o SnO_2 foi depositado sobre o substrato de GaAs.

A configuração escolhida para as amostras com o SnO_2 evaporado está representada nesta figura, onde a base é formada pelo substrato de GaAs, seguido de filme de $\text{SnO}_2\text{:Er}$ evaporado. Essa configuração é ligeiramente diferente da disposição formando um “sanduíche” com os contatos, semelhante às medidas de CDTE realizada em outros materiais (RUSSO et al, 2012), porém foi usado o *layout* da amostra, como mostrado na figura 4.1, pois a amostra já estava pronta. Desta forma, ela foi acoplada ao criostato utilizado para as medidas de CDTE com tinta de prata e finos fios de cobre.

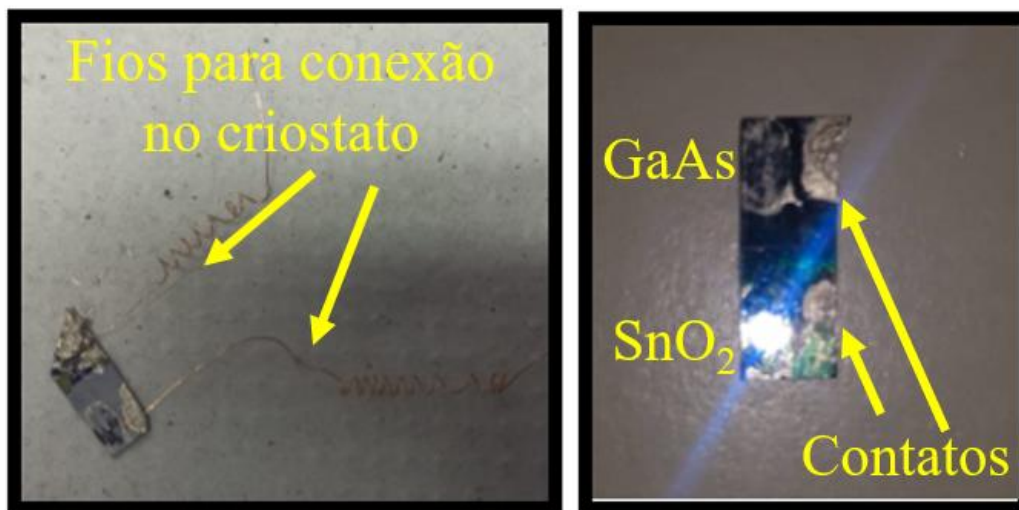
Figura 4.1 – Representação tridimensional da amostra da heteroestrutura GaAs/ $\text{SnO}_2\text{:Er}$ (HET1).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.1.1 mostra fotos das amostras do tipo HET1 que foram utilizadas nas medidas deste trabalho, bem como os fios conectados em uma delas para medidas no criostato.

Figura 4.1.1 – Fotos das amostras do tipo HET1 da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Er.



Fonte: Fotos realizadas pelo autor.

4.2. Heteroestrutura tipo 2 (HET2)

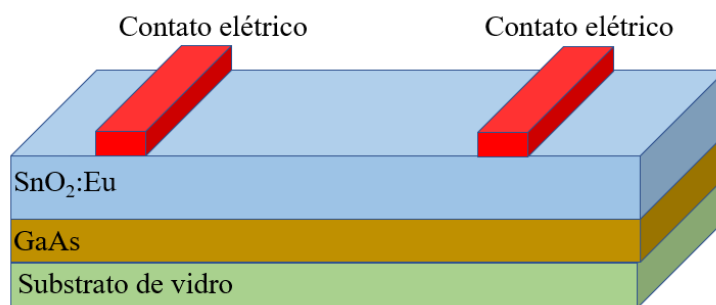
Filmes finos de GaAs foram depositados através da técnica de evaporação resistiva, utilizando a evaporadora BOC Edwards AUTO 500, localizada no Laboratório de Fenômenos Eletro-Ópticos sob a responsabilidade do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi. Pedacos triturados do material foram colocados em 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 com magnitude controlada, através do cadinho, assim com o aumento da corrente há também o aumento da temperatura do cadinho, fazendo com que o GaAs seja evaporado e, portanto, depositado nos substratos de vidro soda-lime colocados na parte de cima da evaporadora. A evaporadora possui um sistema de rotação das amostras, garantindo então que todos os substratos recebam quantidades iguais de material, fazendo

com que os filmes resultantes da evaporação tenham espessuras muito próximas (BUENO, 2019).

A solução de SnO_2 dopado com Eu foi obtida anteriormente (BUENO et al, 2015) no Laboratório de Fenômenos Eletro-Ópticos sob a responsabilidade do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi, partiu-se da dissolução do óxido Eu_2O_3 em HCl . Foi adicionado a quantidade de 2 % em mol a uma solução aquosa 0,25 molar de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Em seguida adicionou-se NH_4OH (concentrado) até elevar o pH a 11, sob agitação por meio de uma barra magnética. A suspensão foi colocada em membranas semipermeáveis (saquinhos de diálise), para ser submetida à diálise com água deionizada por aproximadamente 10 dias, para que assim houvesse a eliminação de íons de Cl^- e NH_4^+ . Ao final do processo, a solução de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ com dopagem de 2at% apresenta uma coloração semitransparente, com pH final aproximadamente neutro, estando prontas para a produção dos filmes finos via molhamento (*dip-coating*).

Para a confecção da heteroestrutura HET2, a suspensão coloidal de SnO_2 dopada com o íon terra-rara Eu^{3+} ($\text{SnO}_2\text{:Eu}$ com dopagem de 2 %) foi depositada sobre pedaços das amostras de GaAs de 332 nm de espessura (AG1) – descrita na Tabela 1) por molhamento (*dip-coating*), produzindo assim a heteroestrutura GaAs/ $\text{SnO}_2\text{:Eu}$, as quais foram submetidas a medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, estrutura fina de absorção de raios-X, além da caracterização elétrica (BUENO, 2019). A Figura 4.2 mostra uma representação da amostra da heteroestrutura após finalizadas todas as etapas de formação. Devido a experiências anteriores do grupo (BUENO et al, 2015; MACHADO et al., 2016), verificou-se que quando filmes de GaAs evaporados são tratados termicamente, ele pode acabar sendo removido do substrato. Por este motivo, a amostra da heterojunção em que o filme de GaAs foi evaporado, foi submetida a tratamento térmico de no máximo 200 °C, após a deposição da camada de SnO_2 , e os contatos elétricos foram tratados a 150°C. Não se observou remoção de GaAs nestes casos.

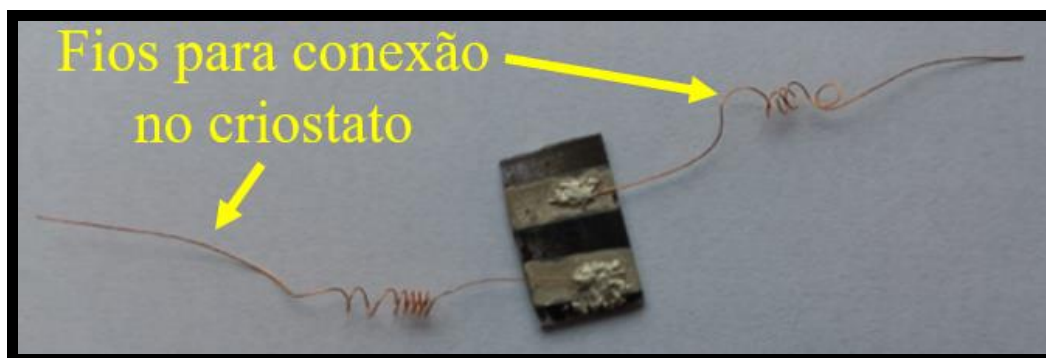
Figura 4.2 – Representação tridimensional da amostra da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu³⁺ (HET2).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.2.1 mostra foto da amostra do tipo HET2 que foram utilizadas nas medidas deste trabalho, bem como os fios conectados para medidas no criostato.

Figura 4.2.1 – Foto da amostra do tipo HET2 da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu.



Fonte: Foto realizada pelo autor.

Na Tabela 4.1 estão listadas as nomenclaturas e condições de tratamento térmico das amostras da heteroestrutura GaAs/SnO₂ bem como as condições de deposição de cada uma.

Tabela 4.1 - Identificação das amostras da heteroestrutura GaAs/SnO₂.

Tipo de Amostra	Composição	Método de deposição	Tipo do substrato	Características e Tratamento térmico
HET1	GaAs/SnO ₂ :1%Er ³⁺	Evaporação Resistiva	GaAs	Não
AG1	GaAs	Evaporação Resistiva	Vidro borossilicato	Tratamento térmico final: 200 °C/30 min
HET2	GaAs/SnO ₂ :2%Eu ³⁺	<i>Dip-coating</i> . Deposição de SnO ₂ :Eu ³⁺ sobre amostra AG1	Vidro borossilicato	Tratamento térmico final: 150°C/1 h

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1. Transmitância

As medidas de transmitância foram realizadas em um espectrofotômetro modelo Lambda 1050 UV/VIS/NIR da Perkin Elmer na região UV- *near* IV (ultravioleta ao infravermelho próximo), no intervalo de 200 a 2500 nm, no Laboratório Multiusuário de Caracterização Óptica do Departamento de Física e Meteorologia, sob coordenação do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

5.2. Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X (DRX) das amostras tipo 1 (HET1) foram realizadas em um equipamento de bancada MiniFlex 600/RIGAKU, cuja fonte de radiação é um catodo de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), o qual trabalha com tubos de raios-X a 600 W. Foi utilizado o método do pó (geometria dois Theta-Theta) para caracterizar as amostras e os seguintes parâmetros: corrente de 15 mA, potencial de 40 kV, tempo de permanência de 1,0 s e passo de 0,01 graus, no intervalo de 20° a 80° , modo de tempo fixo. Este equipamento está sob coordenação do Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes na Faculdade de Ciências, Unesp - Campus de Bauru. As medidas das amostras do tipo 2 (HET2) foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo D/MAX – 2100/PC (multiusuário) equipado com uma fonte de radiação de Cu ($K\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$), e um filtro de Ni para atenuação da radiação referente à linha $K\beta$. Tendo em mãos os difratogramas e utilizando a equação de Scherrer é possível estimar as dimensões de até aproximadamente $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ ou menor, dos cristalitos, conforme Equação 1 abaixo (CULLITY, 2001; STOCK, 2001).

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

Onde:

t - Tamanho do cristalito ($\text{\AA}$);

θ - Ângulo de Bragg (graus);

B - Largura do pico de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (em radianos);

k - Constante de proporcionalidade que depende da forma do cristalito (foi utilizado 0,9 pois considerou-se que o cristalito possui um formato esférico) (SMILGIES, 2009);

λ - Comprimento de onda, neste caso dos raios-X ($1,5405 \text{ \AA}$ – radiação $K\alpha$ do Cu).

5.3. Caracterização elétrica: Medidas de corrente elétrica em função da tensão elétrica ($i \times V$)

Para realizar as medidas de corrente em função da tensão elétrica ($i \times V$) em diferentes temperaturas e sob excitação luminosa de um *LED* de InGaN (450 nm – 2,76 eV) e *Laser* de He-Cd (325 nm – 3,82 eV), as amostras foram colocadas em um criostato com circuito fechado de He da CTI – *Cryogenics* e um controlador de temperatura da *LakeShore*, modelo 331 da marca *Lake Shore*, operando com bomba de vácuo da *Edwards*. O sinal elétrico foi coletado com um eletrômetro modelo 6517A da *Keithley*. Com a montagem deste sistema, foi possível obter resultados de corrente em função da variação de tensão elétrica para diferentes temperaturas às quais a amostra foi submetida.

5.4. Medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE)

A técnica de CDTE tem como principal característica contribuir para o estudo do comportamento de defeitos de origem dipolar e a natureza de agregação destes dipolos. Os dipolos presentes no material podem ser investigados pela técnica de corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE), que tem sido utilizada para caracterização elétrica de vários materiais dielétricos, como cristais iônicos e polímeros, por muitos anos (RUSSO et al., 2012; FERREIRA et al., 2015; WALKER et al., 2020), e também tem sido aplicada com sucesso na investigação de semicondutores a partir da década de 1990 (SCALVI et al., 1993; SCALVI et al., 1995) até os dias atuais (SEYIDOV et al., 2015; WANG et al., 2019).

Inúmeros tipos de imperfeições podem estar presentes em uma rede cristalina. A interação entre imperfeições pode dar origem à formação de dipolos elétricos, criados quando a configuração local de cargas na estrutura do cristal é alterada. Para que haja compensação de cargas, vacâncias e/ou interstícios podem surgir próximos de impurezas. Neste contexto, a técnica de CDTE faz parte de um conjunto de processos que são termicamente estimulados em que o sistema tem seu estado de equilíbrio termodinâmico alterado de alguma forma. Uma forma é através de absorção de energia, sendo que o

sistema é retornado ao seu estado de equilíbrio por estímulo térmico (SCALVI et al., 1995; CORTEZÃO, 2001; MORAIS, SCALVI, 2007a; BUENO, SCALVI, 2018). O processo de absorção de energia pode ser por radiação ionizante, bombardeamento iônico, aplicação de campo elétrico externo, entre outros. Após a amostra atingir temperatura de nitrogênio líquido, onde os dipolos possuem rotação congelada, ela é aquecida com taxa de variação constante de temperatura em função do tempo, enquanto certa propriedade física é monitorada (CARVALHAES, 2008), em geral a corrente.

De acordo com os mecanismos de polarização e despolarização de dielétricos, em um material não condutor pode originar um deslocamento de carga sob a ação de um campo elétrico aplicado (CORTEZÃO, 2001).

A técnica de CDTE se mostra uma técnica bastante sensível e precisa na determinação de parâmetros físicos, como o tempo de relaxação (τ) associado aos defeitos, a energia de ativação (E_a) com que os defeitos se reorientam dentro do material hospedeiro e o tamanho do dipolo (p) responsável pela relaxação dipolar, em materiais sólidos, por meio de uma única medida. Um dos pré-requisitos para a utilização desta técnica é que os sólidos analisados possuam comportamento clássico e apresentem características de dipolo elétrico.

O procedimento das medidas de CDTE pode ser descrito como segue, em quatro etapas e está ilustrado na Figura 5.1:

- 1 – Inicialmente, sem aplicação de campo elétrico E_p , não temos corrente elétrica;
- 2 – A amostra é primeiramente polarizada com um campo elétrico E_p em um tempo t_p ($t_2 - t_1$), a uma temperatura de polarização T_p . Essa temperatura deve ser tal que os dipolos ainda possam ser orientados estatisticamente com o campo elétrico aplicado no instante t_1 , e não pode ser muito alta, impedindo fortes contribuições de carga espacial. A polarização deve ser por um tempo $t_p \gg \tau$ (na temperatura T_p);
- 3 – Na sequência, a amostra deve ter a temperatura reduzida a $T_o \ll T_p$, de forma que o tempo de relaxação dos dipolos é bastante longo, o que impossibilita sua reorientação a baixa temperatura. De acordo com o que se queira verificar, T_o 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 nitrogênio líquido (TNL), o campo elétrico é retirado e um eletrômetro é ligado à amostra. É esperado um tempo para que ocorra a descarga capacitiva inicial da amostra;

4 – Em seguida, ela é aquecida com taxa constante $b_H = dT/dt$, registrando-se a corrente como uma função da temperatura. O tempo de relaxação fica cada vez mais curto e uma corrente de despolarização $i(T)$ será detectada quando os dipolos perderem sua orientação de polarização preferencial. Durante o tempo em que este processo ocorre, a corrente primeiro aumenta exponencialmente até atingir um valor máximo e então cai rapidamente. Esta é chamada de corrente de despolarização termicamente estimulada ou termo-estimulada (CDTE).

A densidade de corrente $j(T)$ para um processo de aquecimento com taxa constante b_H , num experimento de CDTE é dada pela Equação 2 abaixo (SCALVI, 2000; CORTEZÃO, 2003).

$$j(T) = P_0 \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{1}{b_H} \int_{t_0}^t \alpha(T) dt\right] \quad (2)$$

Onde:

P_0 – Polarização inicial de equilíbrio;

E_a - Barreira de potencial que os dipolos precisam vencer para reorientar-se em outra direção durante a relaxação, ou seja, é a energia de ativação;

t_0 – Tempo inicial (retardo) da despolarização termicamente estimulada;

k_B - Constante de Boltzmann;

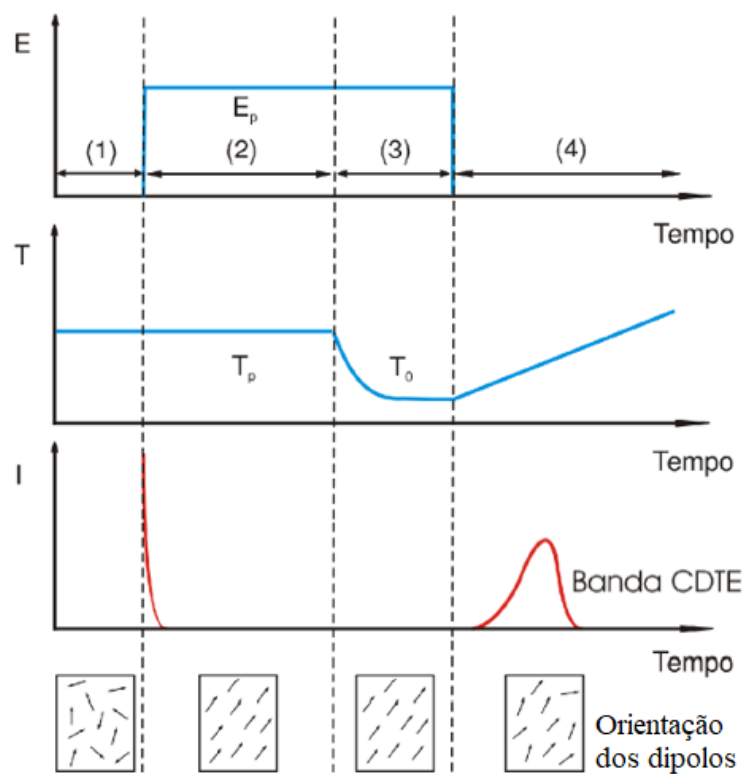
b_H - Taxa de aquecimento;

$\alpha(T)$ - Frequência de relaxação da desorientação dipolar;

α_0^{-1} - Frequência de relaxação característica ($t \rightarrow \infty$).

Um diagrama esquemático do processo experimental de CDTE é mostrado na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Diagrama esquemático das etapas do procedimento de medida de CDTE.



Fonte: Adaptado de RADHAKRISHNA, 1978.

A área delimitada pela curva de CDTE é proporcional à carga total (Q) liberada na despolarização e está relacionada ao número (N) de dipolos por unidade de volume (CORTEZÃO, 2001; SCALVI, 2000; PAPATHANASSION, 2003; NEAGU *et al.*, 2006). A Equação 3 mostra esta relação:

$$N = \frac{k_B T_p Q}{A_l \varphi p^2 E_p} \quad (3)$$

Onde:

T_p - Temperatura de polarização;

A_l - Área do eletrodo (cm^2);

k_B - constante de Boltzmann;

ϕ - Fator geométrico dependente da estrutura de rede do material;

p - momento de dipolo elétrico;

E_p - campo elétrico de polarização.

Em um processo clássico de relaxação dipolar por ativação térmica, a dependência do tempo de relaxação com a temperatura é representada pela Equação de Arrhenius (CORTEZÃO, 2001; SCALVI, 2000; BOURGOIN, 1999):

$$\tau = \alpha_0^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4)$$

Assim, considerando que τ_0 é o fator pré-exponencial para o tempo de relaxação, na expressão de Arrhenius, $1/\tau_0$ seria a frequência vibracional do íon em torno de sua posição de equilíbrio (α_0) e $\exp(E_a/k_B T)$ é o fator estatístico de Boltzmann.

Nesse caso o íon se desloca de uma posição de equilíbrio para outra, ou seja, se desloca entre dois poços de potenciais i e j , ao adquirir energia térmica suficiente para vencer a barreira de potencial. Assim, analisando um pico de CDTE, podem ser obtidas informações como a área delimitada pela banda de CDTE, que é proporcional ao número de dipolos de uma dada espécie presente na amostra e a área sob a curva de corrente nos permite calcular a carga total da polarização (Q).

Cálculos de E_a e τ_0 a partir de picos de CDTE podem ser feitos de diversos métodos, neste trabalho, considerando que a temperatura aumenta linearmente com o tempo, a taxa de aquecimento $b_H (= dT/dt)$ é constante. A temperatura de pico, T_{pi} , para o pico atual pode ser obtida diferenciando a Equação 2, chegando a (WANG et al., 2019):

$$T_{pi} = \left[\frac{b_H E_a}{\alpha_0 k_B} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T_p}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Após algumas simplificações, a energia de ativação pode ser obtida aproximadamente pela Equação 6 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 (WANG et al., 2019):

$$E_a = k_B T_{pi} \ln \left(\frac{T_{pi}^2}{b_H} \right) \quad (6)$$

Existem diversos métodos publicados para cálculos de E_a a partir de picos de CDTE, e em geral, são similares aos métodos utilizados em termoluminescência (CHEN, 1981), bem como ao utilizado neste trabalho, utilizando a Equação 6 (CORTEZÃO et al., 2003; YUAN et al., 2020; SAMSON et al., 2003; WANG et al., 2021; SCALVI et al., 1995; SEYIDOV et al., 2015). Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos descrevendo a interpretação das curvas de CDTE aplicadas a vários materiais naturais e sintéticos, como por exemplo, cristais iônicos, tipo NaCl, Alexandrita (SCALVI, 2000; TRINDADE, 2009) e $MgAl_2O_4$ (CARVALHAES, 2008). Os métodos utilizados na análise de curvas complexas de CDTE podem ser tanto experimentais quanto baseados em cálculos numéricos para a decomposição da curva experimental de CDTE (CORTEZÃO et al., 2003; PRAKASH, 1986; VILA VASQUEZ, 1994). A técnica de CDTE tem sido usada na caracterização em semicondutores, tais como $TlInS_2$ dopado com La em camadas (ferroelétrico), e a corrente de curto-circuito que passa pela amostra é relativa a defeitos carregados, localizados principalmente perto da superfície da amostra (SEYIDOV et al., 2015). Também já foi utilizada no semicondutor $Al_xGa_{1-x}As$ do tipo-n (SCALVI et al., 1995) e em mistura de semicondutor com material dielétrico (YUAN et al., 2020).

5.4.1. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada Fotoinduzida (CDTEFI)

Trata-se de uma forma de medida de CDTE modificada, utilizando excitação com luz monocromática, além do campo elétrico aplicado, a fim de observar sua influência

sobre o comportamento dos dipolos presentes na amostra e comparar com as bandas obtidas pelo procedimento usual de CDTE. Nos resultados reportados neste trabalho, a luz monocromática de comprimento de onda 325 nm (3,82 eV) foi proveniente de um feixe de *Laser* de He-Cd de fabricação Kimmon, *IK Series* ou com comprimento de onda de 450 nm (2,76 eV) advinda de um *LED* de InGaN. Estas luzes foram direcionadas até a janela do criostato através de ajustes laterais de altura e em suas bases.

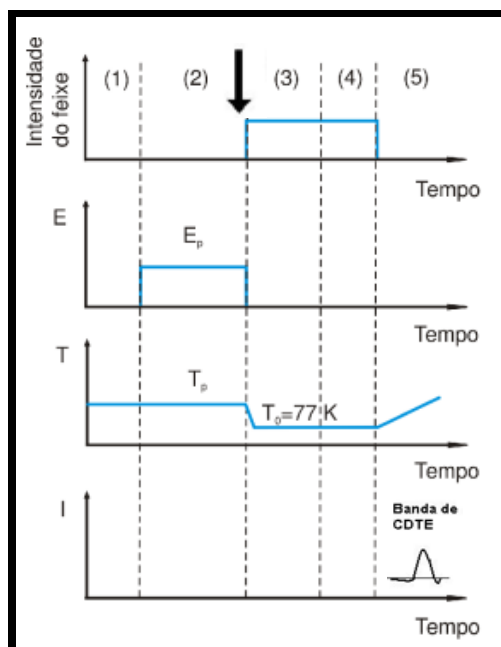
O *Laser* de He-Cd possui alta energia e coerência na emissão, sendo adequado utilização nas medidas de CDTEFI deste trabalho, de modo a se verificar o efeito desta radiação sobre o comportamento dos dipolos previamente orientados por um campo elétrico atuante sobre os eletrodos das amostras. Além disso, este experimento permite verificar se este tipo de radiação somente tem efeito de redução das intensidades das bandas de CDTE ou se em algum caso pode agir como componente favorecedor à formação destas bandas. Já o LED empregado nas medidas possui energia (2,76 eV) superior ao bandgap do GaAs (1,42 eV), mas inferior ao do SnO₂ (3,6 eV).

A fotoexcitação pode ser utilizada de modos e etapas distintas durante o procedimento, para possibilitar a verificação da sua influência nos resultados das medidas nas diversas fases do processo.

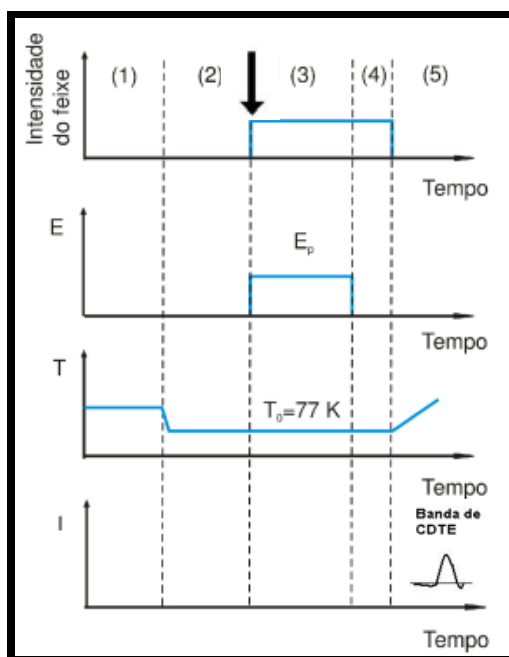
De modo geral, o método de CDTEFI consiste na fotoexcitação (incidência de luz monocromática) das amostras em uma determinada temperatura, na qual o sistema de dipolos já se encontre plenamente congelado, seja em condição de polarização ou despolarização.

As Figuras 5.2 (a) e 5.2 (b) são representações esquemáticas do experimento de CDTEFI realizado neste trabalho. Em ambos os casos mostrados nessas figuras, temos a amostra sob as mesmas condições iniciais, ou seja, no estágio (1) a amostra se encontra no escuro, sem nenhum campo elétrico aplicado e mantida à temperatura ambiente. A diferença entre os processos das Figuras 5.2 (a) e 5.2 (b), tem origem no estágio (2) onde as condições iniciais antes de aplicar a fotoexcitação são diferentes para cada caso.

Figura 5.2 – (a) Esquema de medidas de CDTEFI em que a incidência de luz ocorre junto com o Campo elétrico quando o sistema de dipolos está sendo polarizado e congelado. (b) Esquema de medidas de CDTEFI em que a incidência de luz ocorre após atuação do Campo elétrico, ou seja, quando o sistema de dipolos já está polarizado e congelado. O momento da incidência de luz está indicado pela flecha preta vertical.



(a)



(b)

Fonte: Adaptado de RADHAKRISHNA, 1978.

As Figuras 5.2 (a) e 5.2 (b) ilustram duas formas de se proceder com as medidas de CDTEFI. Como pode ser observado, no esquema da Figura 5.2 (a) o *Laser* é ativado no momento do procedimento em que o campo elétrico que atua sobre a amostra ainda não foi removido, ou seja, neste caso a radiação luminosa ocorre concomitantemente com a atuação do campo elétrico e na temperatura de 77 K. Já no esquema mostrado na Figura 5.2 (b), a radiação luminosa ocorre também em 77 K, porém, após a fonte de tensão elétrica ter sido desligada, ou seja, sem campo elétrico, portanto, para este segundo caso, é possível analisar o impacto nos resultados somente com a atuação de luz sobre a amostra.

5.4.2. Procedimento Experimental para CDTE

Os equipamentos utilizados nestas medidas, e aqui descritos, estão listados na seção 5.4.3.

Usualmente nas medidas de CDTE, são utilizadas amostras em formas de plaquetas, com contatos elétricos evaporados de In ou Al, que tem a finalidade de fazer os eletrodos para que a amostra sofra a polarização com a aplicação do campo elétrico e, conseqüentemente, tenha o alinhamento dos dipolos. No caso específico deste trabalho, a técnica foi aplicada em amostras de heteroestruturas, que foram descritas na seção 4.

Após colocar a amostra no criostato JANIS RESEARCH modelo VPF - 100 e atingindo-se pressão na ordem de grandeza de 10^{-6} torr, utilizando a bomba de vácuo turbo molecular BOC EDWARDS GI, modelo 70H/E2M1.5/TICCART, utilizou-se o eletrômetro KEITHLEY modelo 6517A para aplicar uma tensão elétrica de polarização. Valores utilizados foram: 10 V, 15 V, 20 V, 30 V, -10 V, -15 V, -20 V e -30 V.

Foram realizadas medidas onde a tensão elétrica foi aplicada por 5 minutos à temperatura ambiente e em seguida, foi colocado nitrogênio líquido no criostato até que a temperatura na amostra chegasse a 77 K. Chegando a essa temperatura, desligou-se a fonte de tensão elétrica e nos mesmos terminais conectou-se o eletrômetro para medir corrente. Esperava-se a corrente se estabilizar e em seguida era iniciada a subida de temperatura com uma taxa constante de 5 K/min até atingir 350 K, coletando-se dados de

corrente elétrica em função da temperatura. Deve-se enfatizar que se usa os mesmos terminais e o mesmo eletrômetro usados para polarizar a amostra.

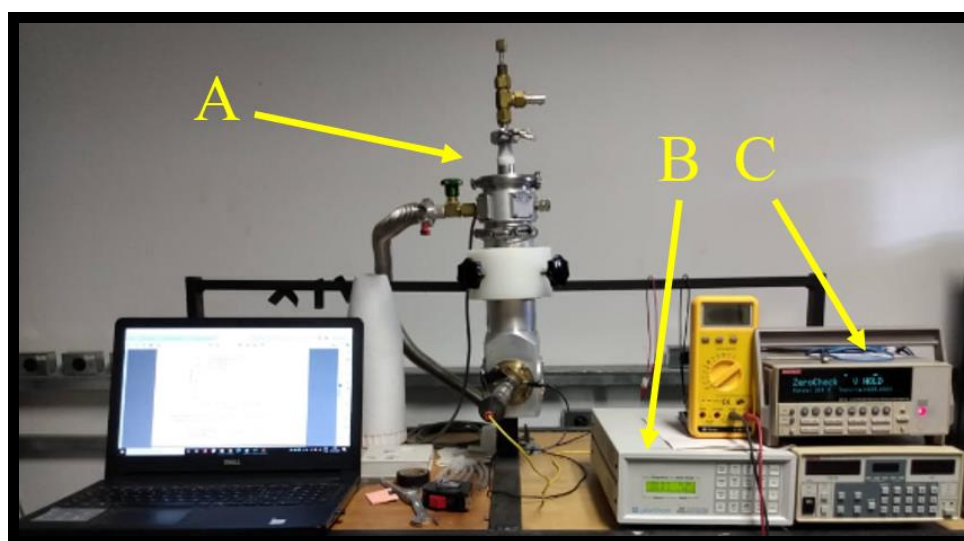
5.4.3. Sistema de medidas de CDTE

Os equipamentos utilizados para as medidas no sistema com resfriamento através de Nitrogênio líquido são:

- A) Criostato JANIS RESEARCH modelo VPF - 100, que possui janelas transparentes de fluorita;
- B) Controlador de temperatura LAKESHORE modelo 321;
- C) Eletrômetro KEITHLEY modelo 6517A;
- D) Bomba turbo molecular BOC EDWARDS GI, modelo 70H/E2M1.5/TICCART;

Os equipamentos descritos acima são mostrados na Figura 5.3 abaixo.

Figura 5.3 – (a) - Equipamentos utilizados para as medidas de CDTE. (A) Criostato, (B) Controlador de temperatura, (C) Eletrômetro. (b) - (D) Bomba de vácuo.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4.4. Sistema de medidas de CDTEFI

As amostras foram colocadas em um criostato com circuito fechado de He da CTI – *Cryogenics* e um controlador de temperatura da *LakeShore*, modelo 331, operando com bomba de vácuo da *Edwards*. O sinal elétrico foi coletado com um eletrômetro modelo 6517A da *Keithley*.

Os equipamentos utilizados para as medidas no sistema com resfriamento através de circuito fechado de gás Hélio estão listados abaixo.

- Criostato com circuito fechado de He da *CTI – CRYOGENICS*;
- Compressor de gás Hélio *CTI – CRYOGENICS*;
- Bomba de vácuo *BOC EDWARDS 3* e medidor de pressão *BOC EDWARDS*

AGD;

- Controlador e medidor de temperatura *LAKESHORE 331 TEMPERATURE CONTROLLER*;

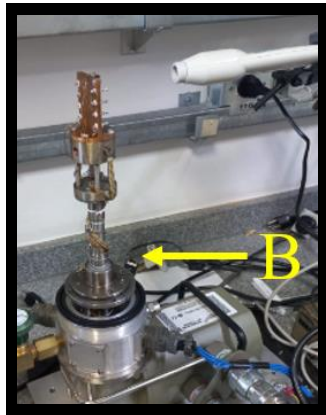
- *Laser IK Series He-Cd* (325 nm – 3,82 eV);
- *LED* de InGaN (450 nm – 2,76 eV);
- Eletrômetro *KEITHLEY* modelo 6517A (o mesmo da seção 5.4.3, item C).

A Figura 5.4 ilustra os equipamentos utilizados nas medidas de CDTE, CDTEFI e Corrente $\times$ Tensão elétrica ($i \times V$) no sistema com resfriamento através de circuito fechado de gás Hélio.

Figura 5.4 – Imagens dos equipamentos utilizados nas medidas de CDTE, CDTEFI e Corrente $\times$ Tensão elétrica ($i \times V$). (a) – (A) Visão geral do Sistema, (b) – (B) Criostato com circuito fechado de He da CTI – *CRYOGENICS*, (c) – (C) Suporte de fixação da amostra, (d) – (D) Compressor de gás Hélio CTI – *CRYOGENICS*, (e) – (E) Bomba de vácuo *BOC EDWARDS 3* e medidor de pressão *BOC EDWARDS AGD*, (f) – (F) Controlador e medidor de temperatura *LAKESHORE 331 TEMPERATURE CONTROLLER*, (g) – (G) *Laser IK Series He-Cd* (325 nm – 3,82 eV), (h) – (H) *LED* de InGaN (450 nm – 2,76 eV), (i) – (I) Incidência do *LED* sobre a amostra.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



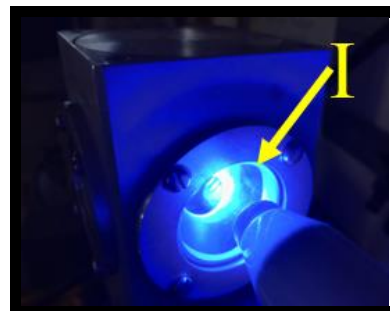
(f)



(g)



(h)



(i)

Fonte: Elaborada pelo autor.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

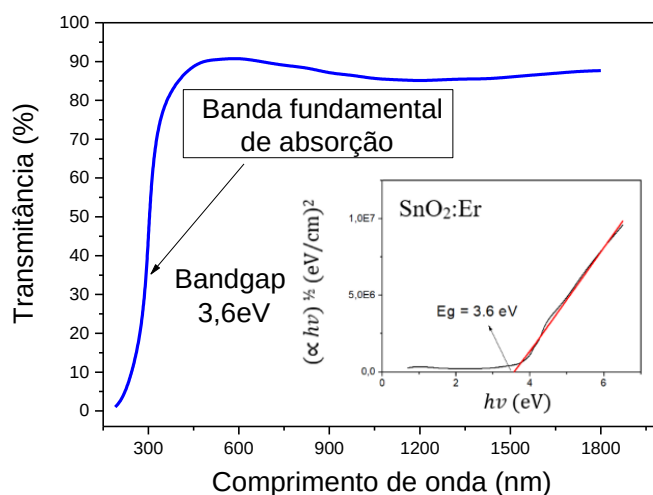
Nesta seção são apresentados resultados referentes às propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e elétricas das amostras utilizadas neste trabalho, das heteroestruturas GaAs/SnO₂:1%Er³⁺ e GaAs/SnO₂:2%Eu³⁺.

6.1. Caracterização Óptica (HET1)

Para propriedades ópticas, são apresentados dados de absorbância e transmitância no intervalo de 200 a 2500 nm (região do UV até o IV médio). Também foram realizadas medidas de fotoluminescência para filmes de SnO₂ dopado com 1% de Er³⁺ e para a heteroestrutura (MACHADO, 2020). Estas medidas fazem parte de diversos estudos que já vem sendo realizados pelo nosso grupo ao longo dos últimos anos no Laboratório de Fenômenos Eletro-Ópticos.

A heteroestrutura tem individualmente as bordas de absorção óptica esperadas para SnO₂ e GaAs. A Figura 6.1 mostra a transmitância óptica de SnO₂. O detalhe na Figura 6.1 é a estimativa do *bandgap*, conforme discutido a seguir.

Figura 6.1 - Transmitância em função do comprimento de onda da energia luminosa incidente para SnO₂:Er. Detalhe: Estimativa da energia de *bandgap* do SnO₂.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o SnO₂, a natureza da transição, se direta ou indireta do *bandgap* ainda é motivo de controvérsia entre vários trabalhos já publicados, tanto teóricos quanto experimentais devido à complexidade do diagrama de bandas de energia deste óxido semiconductor (FLORIANO, 2008; FLORIANO *et al*, 2010). Neste trabalho, foi realizada a estimativa do *bandgap* indireto, que vem sendo utilizado nos recentes trabalhos do nosso grupo (BORATTO *et al*, 2016; LIMA *et al*, 2018) e vem apresentando valores compatíveis aos da literatura. Para transição indireta de semicondutores (TAUC *et al*., 1972) ou degenerados (ZANATTA, 2019), o valor do *bandgap* pode ser encontrado pelo gráfico de Tauc (TAUC, 1968) a partir da equação 7.

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

Sendo que α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência e E_G é o valor do *bandgap*.

Observando a curva de transmitância no UV-NIR para SnO₂ evaporado e dopados com 1% de Er³⁺, verifica-se que o material apresenta transparência bem próxima a 90 % na região do visível, o que está de acordo com o que era esperado para amostras de SnO₂ (RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998). Com isso, é possível concluir que apesar da dopagem que foi realizada com 1% de Er³⁺, o espectro de absorção se manteve em consonância com dados da literatura para o SnO₂, ou seja, mesmo após a dopagem. Assim, um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, fornece para $\alpha^{1/2}=0$ (corte do eixo x) o valor de E_G , conforme ilustrado no detalhe da figura 6.1.

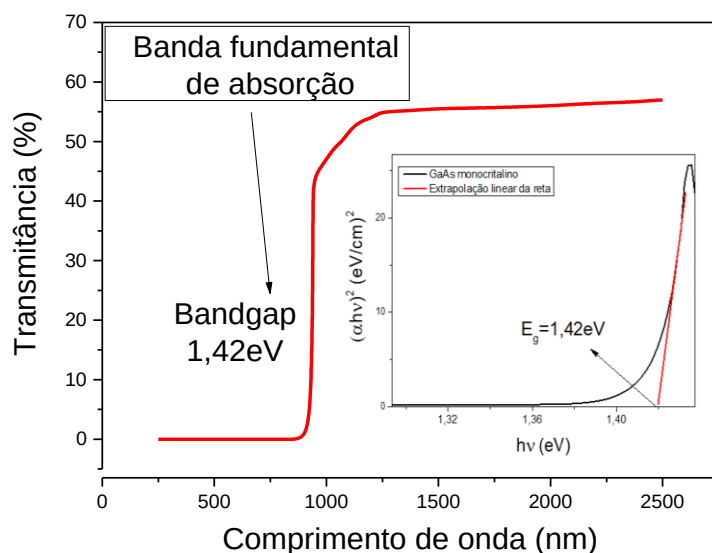
A Figura 6.2 mostra a transmitância do GaAs monocristalino, e o *bandgap* avaliado de acordo com o gráfico de Tauc (TAUC, 1968) no detalhe, sendo que o detalhe desta figura mostra a estimativa da energia de *bandgap* direto para o substrato de GaAs, que no caso, se trata de um monocristal, valor exato do *bandgap* para GaAs monocristalino (ASPINES; STUDNA, 1983; SWART, 2004). Considerando que o GaAs tem *gap* direto, o mesmo pode ser obtido por:

$$(\alpha h\nu)^2 \propto (E_G - h\nu) \quad (8)$$

Assim, um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, fornece para $\alpha^2 = 0$ (corte do eixo x) o valor de E_G .

Como pode ser observado pelos espectros de absorção, os defeitos presentes nas camadas da heteroestrutura, tanto do lado do SnO_2 , quanto do GaAs, íons de Érbio (Er^-), vacâncias de Oxigênio (Vo^+) ou defeitos EL2, não constituem quantidade relevante a ponto de alterar os espectros de absorção óptica das amostras dos materiais investigados, embora, como veremos mais adiante, esses defeitos participam da formação dipolar do material, se orientam com campo elétrico e são impactados com luz, características evidenciadas nas medidas de CDTE, CDTEFI e Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$). A Figura que mostra a heterojunção esperada a partir da junção das camadas individuais desses dois materiais semicondutores, já foi apresentada na seção 3, na Figura 3.6.

Figura 6.2 - Transmitância em função do comprimento de onda da energia luminosa incidente para GaAs. Detalhe: Estimativa da energia de *bandgap* do GaAs monocristalino.



Fonte: Elaborada pelo autor.

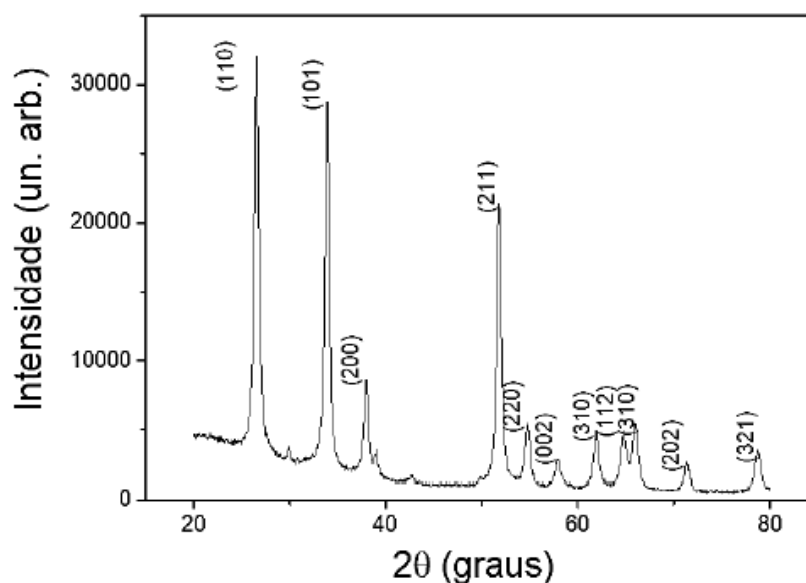
Considerando os defeitos carregados existentes nas camadas semicondutoras, como já mencionado, existem algumas possibilidades de defeitos carregados que podem contribuir na formação de dipolos. Na camada de GaAs o defeito EL2, que se torna carregado positivamente (EL^{2+}) após a liberação de elétrons, e no lado SnO_2 , o

comportamento tipo-n desse óxido semiconductor vem principalmente de vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho, que são estáveis na estrutura do material e, portanto fazem parte do filme fino (AGOSTON et al., 2009; BUCKERIDGE et al., 2018), que apresentam carga positiva (Vo^+) devido à ionização, e Er como aceitador, que se torna negativo após aprisionar um elétron (Er^-).

6.2. Caracterização estrutural e morfológica (HET1)

D. H. Machado e colaboradores (MACHADO et al., 2019) investigaram filmes de $\text{SnO}_2:1\%\text{Er}^{3+}$ depositados por evaporação resistiva. É o mesmo princípio da camada de SnO_2 usada para a confecção das heteroestruturas do tipo HET1. Picos característicos de SnO_2 são identificados, principalmente para as amostras com maior temperatura de tratamento térmico, sendo esses picos referentes aos planos com os índices de Miller são (110), (101), (200) e (211) estando de acordo com as direções encontradas na ficha padrão 01-088-0287 (JCPDS, 2003), estrutura rutilo, conforme Figura 6.3 abaixo.

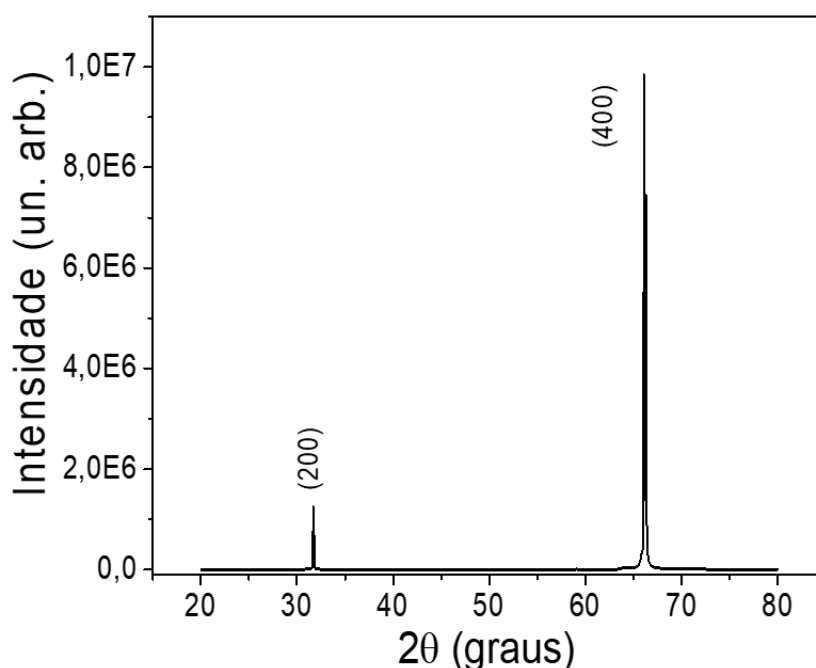
Figura 6.3 - Difratoograma de raios-X de $\text{SnO}_2:1\%\text{Er}^{3+}$ depositados por evaporação resistiva.



Fonte: Adaptado de MACHADO et. al., 2019.

A Figura 6.4 mostra o difratograma de raios-X para o substrato de GaAs, identificando os picos mais intensos apresentados, com base nos dados das fichas padrão de GaAs JCPDS ICDD 2003 nº 32-0389, estrutura *zincblend*. Dois picos intensos e bem definidos são observados, que são característicos do material, referentes aos planos (200) e (400). A largura a meia altura bem estreita desses picos é um indício que se trata efetivamente de um material monocristalino e micrografias obtidas por AFM para o substrato de GaAs indicam excelente qualidade e baixa rugosidade (MACHADO, 2020).

Figura 6.4 - Difratograma de raios-X do substrato de GaAs.

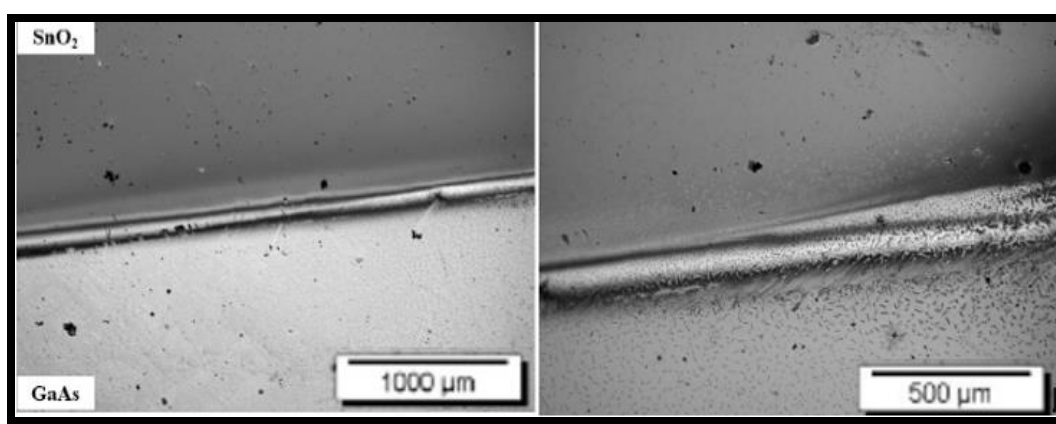


Fonte: Adaptado de MACHADO, 2020.

Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície desses filmes (MACHADO, 2020) mostram partículas visíveis da ordem de 1 a 3 μm , estando de acordo com o obtido por ANSARI e colaboradores (ANSARI et al., 1997), que obtiveram filmes de SnO_2 por evaporação resistiva com partículas de dimensões similares.

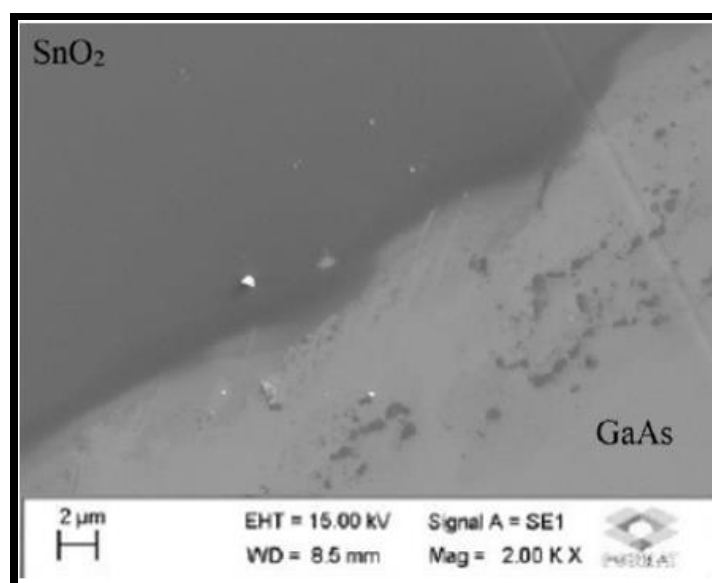
Na heteroestrutura HET1, para verificar a aderência do SnO_2 depositado por evaporação resistiva ao substrato de GaAs monocristalino, é apresentada a Figura 6.5, que traz imagens de microscopia óptica com um aumento de 25 e 50 vezes e microscopia eletrônica de varredura para a amostra do tipo HET1, mostrando a região interfacial. A partir destas imagens, fica evidente que o $\text{SnO}_2:1\%\text{Er}^{3+}$ depositado por evaporação resistiva apresenta uma boa aderência no substrato de GaAs.

Figura 6.5 – (a) e (b) Micrografias obtidas por Microscopia Óptica da amostra do tipo HET1: (a) aumento de 25 x e (b) 50 x. (c) MEV para a amostra do tipo HET1 com ampliação de 2000 x.



(a)

(b)



(c)

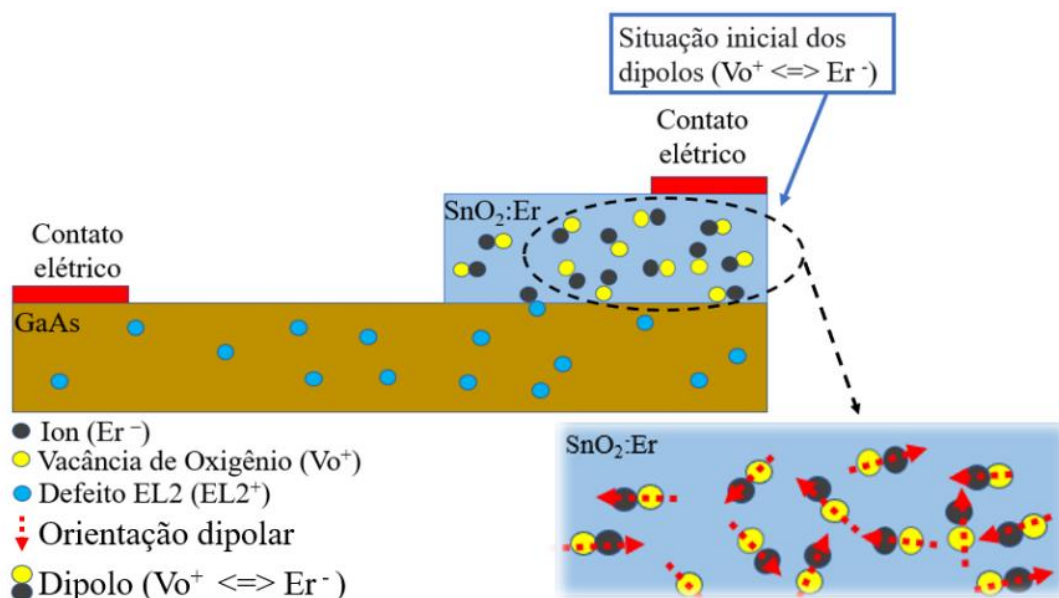
Com estas micrografias, principalmente da Figura 6.5 (c), é possível observar que o filme de $\text{SnO}_2:1\%\text{Er}^{3+}$ depositado resistivamente apresenta excelente distribuição e homogeneidade ao longo do substrato de GaAs, não possuindo indício de aglomerados.

6.3. Caracterização através de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) da amostra HET1

No procedimento de CDTE, a temperatura é decrescida com uma taxa fixa (b_H) de 10 K/min, até atingir o valor desejado para a remoção do campo elétrico, substituição das conexões do eletrômetro e início das medidas. Quando se inicia a elevação controlada da temperatura, o comportamento da corrente elétrica em função da temperatura é monitorado pelo eletrômetro. É importante mencionar que antes de iniciar a rampa de elevação de temperatura, aguarda-se o tempo de descarga capacitiva (t_{dc}) entre 10 e 20 minutos. Lembrando que, na aplicação do campo elétrico, o terminal positivo da fonte está na camada de GaAs (polarização positiva) e o negativo na camada do SnO_2 .

No procedimento de CDTE, antes de qualquer polarização da amostra, os defeitos carregados eletricamente estão distribuídos aleatoriamente pelas respectivas camadas. Assim, esses defeitos estão como esboçados na Figura 6.6, com os dipolos distribuídos de forma totalmente aleatória na estrutura das camadas do filme, lembrando que a maioria dos defeitos carregados eletricamente presentes neste tipo de heteroestrutura são os defeitos do tipo $\text{EL}2^+$ na camada de GaAs, íons de Érbio (Er^-) e vacâncias de oxigênio (Vo^+) na camada de SnO_2 (BOURGOIN et al., 1999; SAARINEN et al., 1994; IOSAD et al., 2004; MORAIS et al., 2008).

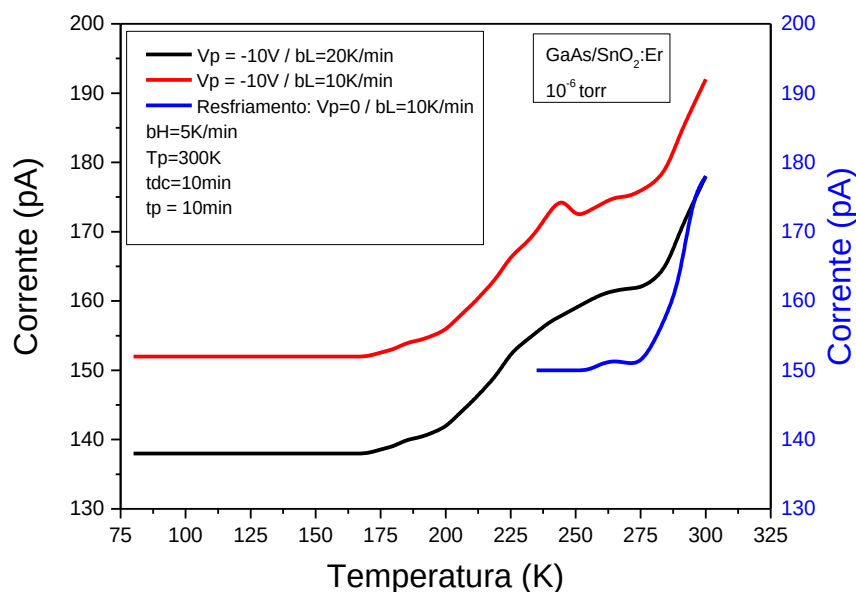
Figura 6.6 – Arranjo inicial das partículas carregadas constituintes da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Er, antes de aplicar qualquer polarização elétrica ou variação de temperatura. A inserção representa uma parte ampliada, mostrando a distribuição aleatória dos dipolos no lado SnO₂ da amostra.



Elaborada pelo autor.

A Figura 6.7 mostra medidas iniciais de CDTE, na tentativa de se localizar uma possível formação de banda de CDTE, realizadas no criostato JANIS RESEARCH modelo VPF – 100, no sistema refrigerado através de Nitrogênio líquido. Teve o objetivo de se descobrir, caso houvesse, o comportamento de orientação e desorientação de defeitos de origem dipolar que pudessem estar presentes na heteroestrutura GaAs/SnO₂ dopada com Er^{3+} . Orientação e desorientação estas, que por sua vez, ocorram como resultado da aplicação de campo elétrico sobre as camadas da amostra, ou seja, uma polarização / despolarização dos defeitos da estrutura do material.

Figura 6.7 - Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 polarizada em 300 K, sob pressão de 10^{-6} torr, luz ambiente e tensão elétrica de polarização de -10 V.



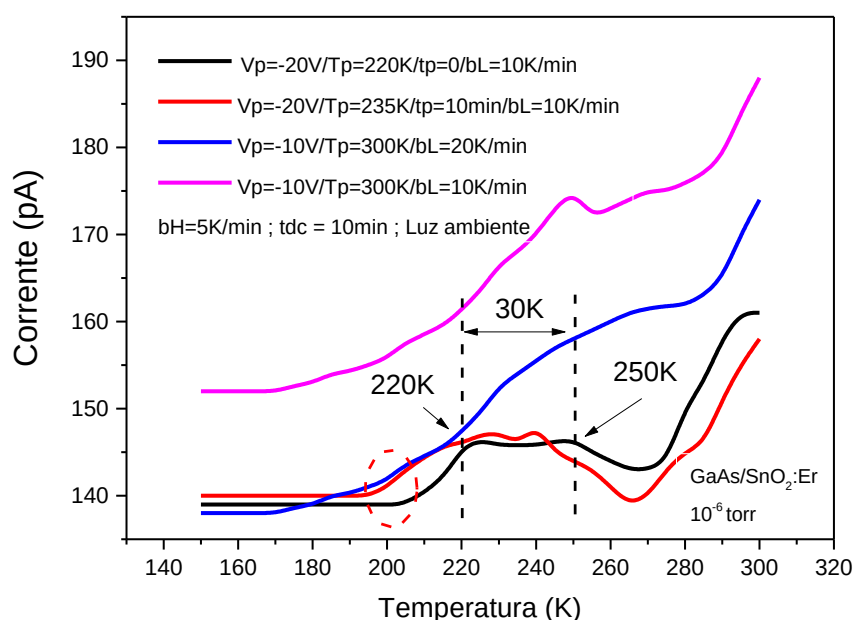
Elaborada pelo autor.

As curvas vermelha e preta que representam duas medidas nesta figura, foram realizadas com tensão elétrica de polarização V_p de -10 V, temperatura de polarização de 300 K, com taxa de resfriamento (b_L) de 10 K por minuto e 20 K por minuto, respectivamente. A corrente de despolarização em função da temperatura representadas por essas curvas, têm taxa de aquecimento (b_H) de 5 K por minuto, após a amostra chegar à temperatura de 80 K, permanecendo neste patamar por 10 minutos, para que ocorra a descarga capacitiva (tdc). A taxa de aquecimento (b_H) de 5 K por minuto foi utilizada como padrão, pois verificou-se que mostrou maior precisão na coleta das medidas, já que a corrente ia variando mais lentamente com a subida da temperatura. Já a terceira medida, representada pela curva azul, também mostra valores de corrente em função da temperatura, porém, as medidas foram feitas durante o resfriamento da amostra, com taxa de resfriamento (b_L) de 10K por minuto, realizado após ela ter atingido a temperatura de 300K, na sequência das medidas com elevação da temperatura (mais especificamente da curva preta), ou seja, esta é uma medida no sentido contrário à anterior. Por estas medidas, durante a elevação, é possível observar que os valores da corrente são ligeiramente maiores quando a taxa de resfriamento é menor, permanecendo mais tempo com o campo

elétrico aplicado. Isto sugere, que essa permanência por mais tempo em cada temperatura, com o campo elétrico atuando, pode favorecer a organização de uma quantidade maior de dipolos, sensíveis ao campo elétrico. Já para a medida feita durante o resfriamento, indicada como $V_p = 0$ V, já que no resfriamento, a amostra não foi polarizada, diferente das outras duas medidas, observa-se um comportamento distinto de quando ela está sendo aquecida.

Na sequência destas medidas, a Figura 6.8 mostra quatro medidas de CDTE de quatro formas diferentes.

Figura 6.8 - Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 polarizada em 300 K, 235 K e 220 K, sob vácuo de 10^{-6} torr, luz ambiente e tensão elétrica de polarização de -10 V e -20 V, com tempo de polarização de 10 minutos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As quatro medidas foram realizadas durante a rampa de subida da temperatura, com taxa de aquecimento de 5 K por minuto, sob vácuo de 10^{-6} torr e com luz ambiente já que nestas medidas, o criostato JANIS RESEARCH modelo VPF – 100 estava com a janela transparente de quartzo, permitindo a entrada de luz ambiente. Entretanto, o restante dos parâmetros V_p , t_p e T_p utilizados nas medidas foi variado. Duas coletas foram

feitas com temperatura (T_p) de 300 K, porém com taxas de resfriamento de 10 K por minuto e 20 K por minuto, repetindo o comportamento das curvas obtidas nas medidas da Figura 6.7, ou seja, taxa de resfriamento (b_L) menor ocasionou valores de correntes ligeiramente maiores.

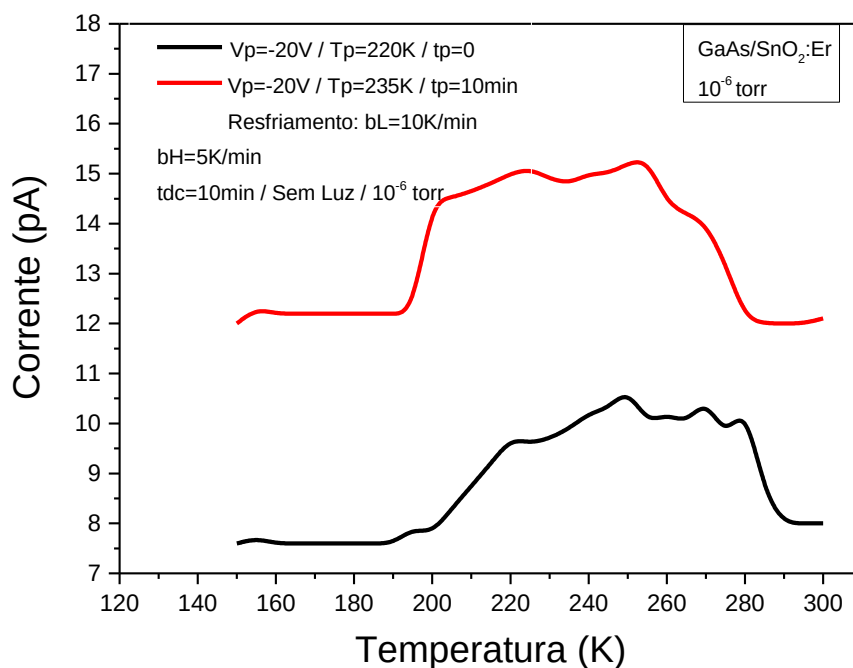
Como foi observado, nas medidas com temperatura de polarização de 300 K, que durante o aquecimento, os primeiros sinais de maior aumento de corrente ocorreram em torno de 200 K ou um pouco acima (destacado no gráfico, circulado em vermelho tracejado), foram feitas duas polarizações em temperaturas diferentes, uma em 220 K e outra em 235 K. Estas duas últimas tiveram um comportamento diferente das medidas polarizadas em 300 K, ou seja, a corrente começa ter um acréscimo do seu valor em aproximadamente 200 K, se mantém com relativa estabilidade até aproximadamente 250 K (mantendo-se no patamar numa faixa de temperatura de 30 K), e a partir deste ponto ocorre um decréscimo da corrente elétrica, ou seja, uma banda de CDTE. Vale ressaltar também, que em uma das medidas, o campo elétrico, com tensão elétrica de polarização V_p de -20 V fica sendo aplicado com a temperatura, que tem um decréscimo controlado, ficando estável em 235 K durante 10 minutos (curva vermelha), ou seja, permanece em um patamar de polarização (tanto de tensão elétrica, quanto de temperatura), enquanto na outra não, isto é, a polarização tem seu início em 220 K durante o resfriamento com b_L de 10 K por minuto (curva preta), mas não há pausa para isso, não há patamar, a temperatura de 220 K é apenas o marco de início da polarização. Nestas quatro medidas, após a amostra ter chegado em 150 K, durante o resfriamento, ela permaneceu nesta temperatura, após o campo elétrico ser retirado, por 10 minutos também, que é o tempo de descarga capacitiva (tdc). Aqui, vale ressaltar que após várias medidas neste trabalho, o tdc de 10 minutos ou 20 minutos não modificavam os resultados significativamente, mas quando inferior a 10 minutos havia mudança. Desta forma, utilizando um tdc maior ou igual a 10 minutos já era possível realizar as medidas. Após aproximadamente 270 K, a corrente volta a aumentar. Estas medidas foram o indício que defeitos dipolares no interior das amostras existem e que são sensíveis a aplicação do campo elétrico. O fato das duas curvas que tiveram polarização em temperaturas mais baixas terem mostrado, inicialmente um incremento na corrente (200 K) e depois uma queda (270 K) pode estar relacionado com a desorientação dos dipolos, que foram previamente alinhados, e “congelados”. Isso foi sentido nas medidas com o eletrômetro, ficando durante um intervalo de temperatura de aproximadamente 220 K até 250 K com corrente relativamente constante. Quando os dipolos retornam para suas posições de equilíbrio,

temos este decréscimo da corrente, até que todos os dipolos retornem para sua posição original. Já o fato de mesmo depois desta queda, a corrente voltar a subir junto com o aumento da temperatura, pode estar relacionado com outros tipos de defeitos, por exemplo, com energias de ativação (E_a) em temperaturas mais altas. Isto pode explicar, por exemplo, o fato de que quando polarizamos em temperatura de 300 K, não temos este aumento, seguido de queda e novo aumento. Temos apenas o incremento da corrente com o aumento da temperatura, ou seja, como o campo elétrico foi aplicado em 300 K, não orientamos apenas dipolos, mas outros tipos de defeitos que podem estar nas amostras. E estes não vão se orientar com o campo elétrico e depois sofrer o relaxamento dipolar com o aumento da temperatura, eles vão se estabilizar com o campo, mas à medida que este for retirado e a temperatura for subindo, eles vão continuar tendo o aumento de sua energia, e consequentemente será captada uma corrente crescente no eletrômetro, Isso significa que tem outros defeitos envolvidos na amostra e que possuem dipolos elétricos com diferentes comprimentos e energia de ativação, ou seja, trata-se de uma distribuição. Este fato também pode estar relacionado com a contínua incidência de luz ambiente sobre a amostra nesta medida, fazendo com que a combinação temperatura mais alta e luz provoquem o permanente acréscimo da corrente após os 270 K.

Para verificação preliminar do possível efeito de luz, e contrastando com as curvas da Figura 6.8, as curvas da Figura 6.9 foram obtidas com a janela do criostato vedada, não permitindo a entrada de luz ambiente.

Fica nítida a diferença destas medidas, tanto na intensidade da corrente elétrica, quanto no formato da banda de CDTE, pois nas medidas com luz, após aproximadamente 270 K, a corrente elétrica tem seus valores crescentes conforme a temperatura aumenta, ao passo que sem a luz, a corrente elétrica começa diminuir em 270 K e praticamente se estabiliza em 290 K, além de ter seus valores com intensidades bem menores, inferiores a 20 pA, se comparados com os valores da Figura 6.8 em que as correntes estão superiores a 100 pA. Isso é um indicativo claro que alguns defeitos dipolares da amostra têm seu estado alterado não só pela variação da temperatura, como também pela radiação luminosa, ainda que pouco intensa e não-direcionada (luz ambiente).

Figura 6.9 - Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 polarizada em 235 K e 220 K, sob vácuo de 10^{-6} torr, sem luz e tensão elétrica de polarização de -20 V, com tempo de polarização de 0 e 10 minutos.



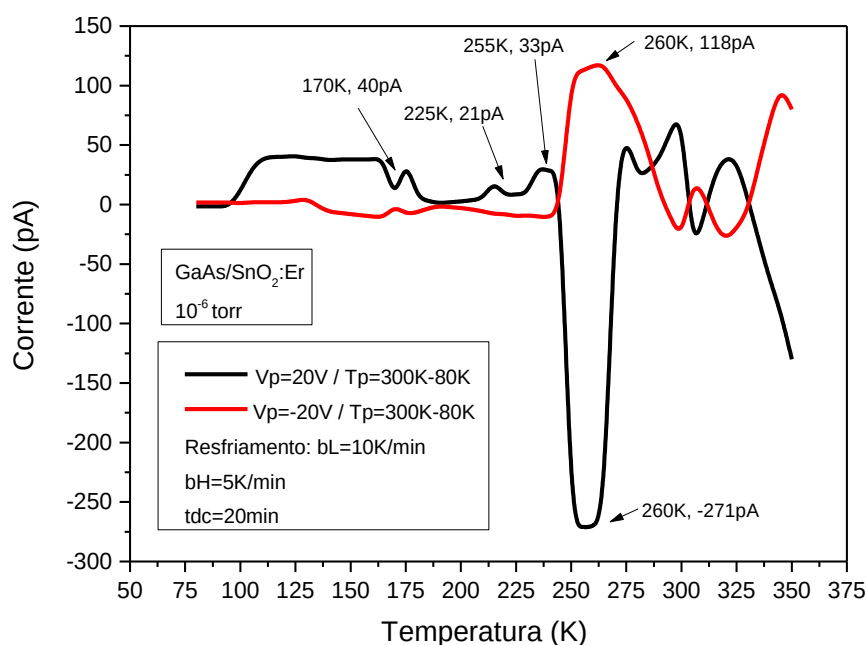
Fonte: Elaborada pelo autor.

Vale destacar que, nas medidas de CDTE, quando é mencionada “polarização direta” ou “positiva”, significa que a camada do SnO₂ da heteroestrutura mostrada na Figura 4.1 está recebendo o polo positivo da fonte de tensão elétrica. Quando o termo é “polarização reversa” ou “negativa”, quem recebe o polo positivo é a camada de GaAs, pois, conforme será visto na sequência do trabalho, os resultados de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$), mostraram um comportamento que se assemelha ao de dispositivos semicondutores com barreira de potencial interfacial, onde a polarização direta ocorre quando o polo positivo ficou sobre o SnO₂ e com polarização reversa quando o positivo é conectado à camada de GaAs, conforme será visto mais adiante, na Figura 6.28 da Seção 6.5.1.

As medidas da Figura 6.10 foram realizadas não mais com a polarização em uma temperatura específica, fixa em determinado patamar e por certo tempo limitado, mas sim tendo o início em 300 K (praticamente a temperatura ambiente no momento da medida) e permanecendo com a tensão elétrica (V_p) aplicada na amostra durante todo o processo

de resfriamento, ou seja, para estas medidas, a atuação do campo elétrico sobre o material foi desde 300 K até aproximadamente 80 K. Para o caso das medidas da Figura 6.10, a taxa de resfriamento foi de 10 K por minuto, com tempo de descarga capacitiva de vinte minutos na temperatura de 80 K.

Figura 6.10 - Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 polarizada na faixa de temperatura de 300 K até 80 K, sob pressão de 10^{-6} torr, sem luz, com tensão elétrica de polarização V_p de 20 V e V_p de -20 V, com temperatura final de 350 K.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram realizadas duas medidas durante a rampa de subida da temperatura, sendo esta de 5 K por minuto. Na primeira, curva preta do gráfico, a amostra foi polarizada com V_p de +20 V e na segunda, curva vermelha do gráfico, a polarização foi de -20 V, mantendo-se os demais parâmetros da medida (taxa de resfriamento e aquecimento, pressão, etc.) inalterados. É importante ressaltar também que para estas duas medidas, a entrada de luz do criostato ficou o tempo todo vedada de forma que a amostra permanecesse sem a influência luminosa tanto durante a etapa de resfriamento e polarização, quanto no aquecimento controlado e medida dos valores de corrente.

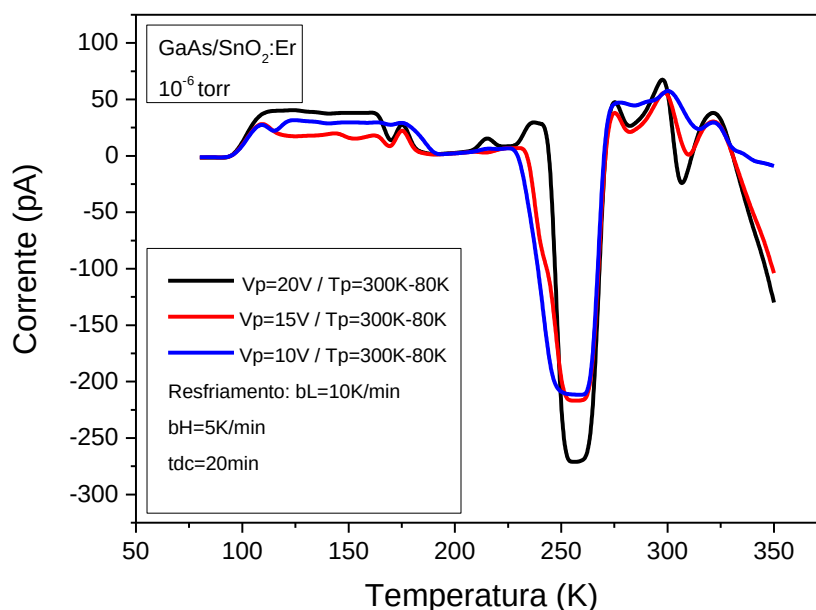
Nestas medidas, é possível observar, que não temos um comportamento simétrico no que diz respeito aos valores de corrente elétrica em função da temperatura obtidos durante a elevação controlada de temperatura quando a amostra é polarizada com +20 V e -20 V. Para a polarização de +20 V, ocorre um pico de -271 pA (mostrado na figura) no valor da corrente na temperatura de 260 K, este pico ocorre após os valores de corrente terem ficado menores e positivos durante o aquecimento desde 80 K até 245 K, com valores de corrente entre 0 pA e 50 pA, tendo uma pequena variação (pequenos picos) em 170 K, 225 K e 235 K, de 40 pA, 21 pA e 33 pA respectivamente. A maior variação de corrente ocorre entre as temperaturas de 240 K e 270 K, sendo o máximo em 255 K e 260 K. Entre 270 K e 330 K, voltamos a verificar valores positivos de corrente e mais estáveis, com uma banda mais larga entre 270 K e 305 K, com dois picos mais acentuados de 62 pA em 275 K e 79 pA em 300 K. Após isso, temos outro valor maior de corrente, 40 pA em 320 K, sendo que a partir daí, a corrente entra novamente em declínio com tendência para valores negativos em 335 K até 350 K, temperatura final para esta medida.

Na medida com polarização de -20 V, observa-se que a corrente se mantém praticamente constante entre 80 K e 245 K, tendo valores ligeiramente negativos, mas muito próximos de zero, com uma leve variação em 215 K, porém bem menor que a medida anterior, curva preta. Assim como ocorreu com a medida de polarização de +20 V, nesta também temos um pico na corrente após 245 K, sendo o seu maior valor, 118 pA em 260 K (mostrado na figura). É possível verificar que nesta medida, o retorno da corrente para patamares anteriores aos da temperatura de 245 K é mais lento, ou seja, o pico é mais largo, inclusive, não sendo possível ver nesta medida a variação ocorrida em 275 K como na primeira medida. Já as oscilações ocorridas entre 300 K e 350 K também ocorrem nesta, mas com sinais invertidos e visivelmente de menor intensidade.

Se tomarmos a medida anterior como referência (pico de -271pA), temos uma diferença no valor absoluto do pico de corrente de 153pA, ou seja, o pico de corrente para a polarização de -20V é 56,46% menor do que aquele observado quando a amostra foi polarizada com +20V. Este comportamento da amostra para formas diferentes de polarização nos dão um indício de como os possíveis dipolos, formados por Sn, O, Ga, As e Er^{3+} interagem entre si na estrutura cristalina dos materiais constituintes da heteroestrutura, quando estão submetidos a fatores externos, ou seja, a atuação de um campo elétrico e variação controlada de temperatura. Essa discussão é retomada com mais detalhes na seção 6.5.

A Figura 6.11 é uma comparação entre resultados das medidas de corrente para três valores de tensões de polarização positiva, +20 V, +15 V e +10 V. Como foi observada uma redução de aproximadamente 20 % no valor máximo da corrente para $V_p = +15$ V quando comparado com o valor máximo para $V_p = +20$ V, uma nova medida, agora com tensão elétrica de polarização $V_p = +10$ V foi realizada, com o objetivo de se verificar se a redução continuaria. A medida para $V_p = +10$ V foi realizada mantendo-se os demais parâmetros da medida inalterados e foi verificado que, diferentemente do que ocorreu na redução de +20 V para +15 V, na redução de +15 V para +10 V não foi verificada uma redução do valor máximo de corrente elétrica medida na temperatura de 255 K, permanecendo em -217 pA, tanto para $V_p = +15$ V, quanto para $V_p = +10$ V. Uma diferença mais nítida pôde ser vista na faixa de 270 K a 330 K. Ocorrem três oscilações mais claras nos valores de corrente em 275 K, 300 K e 320 K para as $V_{ps} = +20$ V e +15 V que são mais leves quando o valor da tensão elétrica do campo elétrico foi de +10 V, ou seja, para a tensão elétrica menor, os três picos aparentemente tendem para a formação de uma única banda mais larga.

Figura 6.11 - Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 polarizada na faixa de temperatura de 300 K até 80 K, sob pressão de 10^{-6} torr, sem luz ambiente, com $V_p = -10$ V, -15 V e -20 V, com temperatura final de 350 K.



Fonte: Elaborada pelo autor.

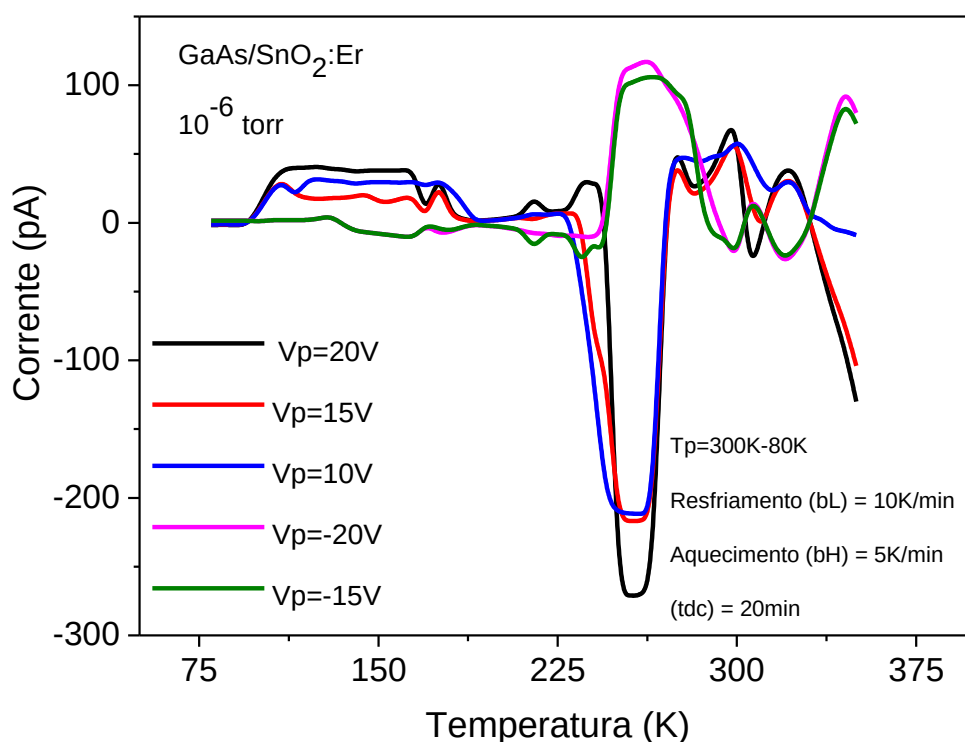
As variações na intensidade de correntes observadas, que ocorreram em temperaturas inferiores à 240 K, precisam ser melhor investigadas, na tentativa de buscar possíveis relações entre a intensidade e a tensão elétrica de polarização com outros defeitos dipolares, além dos mencionados neste trabalho.

As medidas plotadas na Figura 6.12 foram realizadas com a polarização iniciando em 300K (temperatura ambiente) e permanecendo com a tensão elétrica (V_p) aplicada à amostra durante todo o processo de resfriamento, de 300 K a 80 K.

A Figura 6.12 representa uma comparação das medidas de CDTE para três valores de tensões de polarização positiva: +20 V, +15 V e +10 V, e dois valores de tensão elétrica de polarização negativa: -20 V e -15 V. Em relação à polarização positiva, observa-se uma banda com pico de valor absoluto em -271 pA para a tensão elétrica de polarização V_p de +20 V, e uma redução de aproximadamente 20 % no valor máximo da corrente para V_p de +15 V. No caso da tensão elétrica de polarização $V_p = +10$ V, a medida foi realizada mantendo os demais parâmetros da medição inalterados e verificou-se que, diferentemente do que ocorreu na redução de +20 V para +15 V, na redução de +15 V para +10 V, não houve diminuição do valor máximo da corrente elétrica medida na temperatura de 260 K, permanecendo em -217 pA, tanto para $V_p = +15$ V quanto para $V_p = +10$ V. Uma diferença mais perceptível pode ser observada na faixa de 270 K a 330 K, onde há três oscilações claras (bandas menores) nos valores de corrente elétrica, nas temperaturas de 285 K, 305 K e 310 K para $V_p = +20$ V e +15 V, sendo que estas oscilações são mais leves quando o valor da tensão elétrica do campo elétrico foi de +10 V, ou seja, para a tensão elétrica mais baixa, os três picos aparentemente tendem para a formação de uma única banda mais larga.

Para verificar a influência do sentido do campo elétrico aplicado sobre a forma da curva de CDTE, foi realizada a polarização negativa, que também pode ser vista na Figura 6.12.

Figura 6.12 – Medidas de CDTE para amostra do tipo HET1 na faixa de temperatura de 300 K a 80 K, sob pressão de 10^{-6} torr, sem luz, com tensões de polarização (V_p) de 10 V, 15 V, 20 V, -15 V e -20 V, com temperatura final de 350 K.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A taxa de resfriamento (b_L) foi de 10 K por minuto, com tempo de descarga capacitiva de 20 minutos na temperatura de 80 K. A rampa de aumento de temperatura foi de 5 K/min. Na curva preta, a amostra foi polarizada com V_p de +20 V e na curva vermelha, a polarização foi de -20 V, mantendo os demais parâmetros de medida (taxa de resfriamento e aquecimento, pressão, condição de escuro) inalterados. É possível observar que não há um comportamento simétrico em relação à magnitude da corrente elétrica em função da temperatura obtida durante a elevação controlada da temperatura. Para a polarização de +20 V, como já mencionado, ocorre um pico em -271 pA, a uma temperatura de 260 K, que ocorre após os valores de corrente se tornarem menores e positivos durante o aquecimento de 80 K a 245 K, com valores de corrente entre 0 e 50 pA, com pequena variação (pequenos picos) em 170 K e 225 K, com valores de corrente de -38 pA e -11 pA, respectivamente. A maior variação de corrente ocorre entre as temperaturas de 240 K e 270 K, com valores máximos em 255 K e 260 K. Entre 270 K e 330 K, observa-se novamente valores de corrente positivos e mais estáveis, com uma

banda mais ampla entre 270 K e 305 K, com dois picos mais agudos de -40 pA em 280 K e -121 pA em 305 K. Depois disso, outro valor mais alto de corrente é registrado, - 40 pA em 320 K, e a partir daí, a corrente entra em declínio com tendência a valores negativos em 335 K até 350 K.

Por outro lado, para a polarização de -20 V, a curva de CDTE permanece praticamente constante entre 80 K e 245 K, com valores ligeiramente negativos, mas muito próximos de zero, com pequena variação em 215 K, mas com valor absoluto muito menor que a curva preta (+20 V). Neste caso, também há um pico na corrente após 245 K, sendo seu maior valor igual a 118 pA em 260 K. É possível verificar que nesta medida, o retorno da corrente aos níveis anteriores à temperatura de 245 K é mais lento, ou seja, o pico é mais largo, não sendo possível ver nesta medida a grande variação que ocorreu em 275 K como na medida com polarização positiva. As oscilações (bandas menores) que ocorrem entre 300 K e 350 K para +20 V, também ocorrem para a tensão elétrica de -20 V, mas com sinais invertidos e intensidade visivelmente menor.

Este comportamento da amostra para diferentes formas de polarização nos dá um indício de como os possíveis dipolos, formados preferencialmente por V_O^+ , EL^{2+} e Er interagem entre si na estrutura do material no SnO_2 e na interface $GaAs/SnO_2$, quando submetidos a um campo elétrico e variação controlada de temperatura. A ausência de alguns picos com polarização negativa implica que alguns tipos de dipolos podem ser polarizados pela tensão elétrica positiva, mas possuem polarização desprezível na polarização reversa, o que pode estar relacionado à relaxação de defeitos dipolares, em alguns casos, com dificuldade de movimentação da posição de equilíbrio, para formar o dipolo polarizado.

Com relação à polarização negativa de $V_p = -15$ V, a curva de aquecimento controlado é bastante semelhante à curva com $V_p = -20$ V, ou seja, não foi observado o mesmo tipo de diferença verificada para as tensões de polarização positiva de +15 V e +20 V. As curvas (vermelho e azul) têm praticamente os mesmos valores de corrente em toda a faixa de temperatura, 80 K a 350 K, com valores ligeiramente maiores na curva $V_p = -20$ V entre 250 K e 265 K. Há também uma ligeira ondulação na corrente em 215 K e 235 K na curva de $V_p = -15$ V, o que não acontece com $V_p = -20$ V.

A influência da polarização no comportamento dos dipolos com diferentes tensões aplicadas também pode ser analisada através da área sob a curva de cada medida e da largura a meia altura de cada curva. Esses valores são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Parâmetros obtidos das bandas de CDTE com diferentes tensões elétricas de polarização (V_p).

V_p (V)	I max (pA)	Temperatura (K)	Largura a meia altura (K)	Área sob a banda de CDTE (unid. arb.)
20V	-271	255	21	392
15V	-217	260	24	391
10V	-211	260	28	422
-15V	104	265	33	229
-20V	118	265	34	301

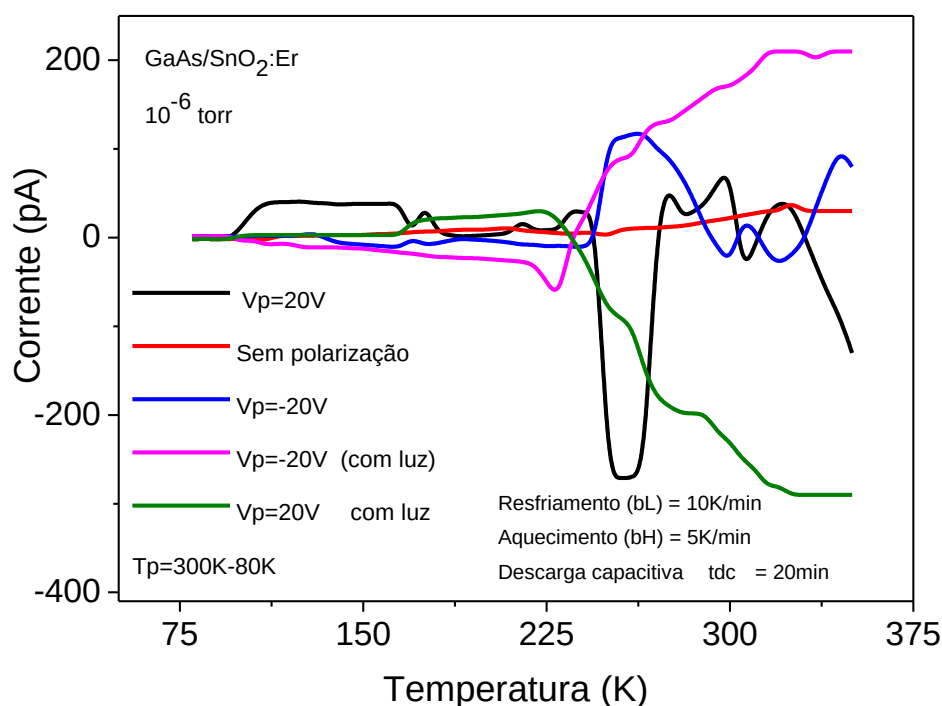
Fonte: Elaborada pelo autor.

Esses dois parâmetros (área sob a curva e largura a meia altura) estão diretamente relacionados com a quantidade de carga que se move durante o procedimento de CDTE, bem como a quantidade de dipolos orientados/cm³. É possível observar que a área sob a curva é maior para $V_p = +20$ V, reduzindo ligeiramente quando $V_p = +15$ V, embora a largura a meia altura tenha aumentado, enquanto não há mudança significativa entre V_p de +15 V e +10 V. Por outro lado, quando a polarização é invertida (-20 V e -15 V), isto é, polarização direta, os valores da área sob a curva são muito menores em comparação com os das medidas com polarização reversa. Contudo, o mesmo efeito não é observado para a largura a meia altura dessas medidas, o que mostra, mais uma vez, as diferentes maneiras de como os dipolos se comportam para cada direção de polarização, bem como seus diferentes tempos de relaxação, porque embora algumas curvas tenham áreas menores (-20 V e -15 V), a largura a meia altura delas é maior, o que sugere uma maior “lentidão” para os dipolos retornem às suas posições de equilíbrio, o que significa que os dipolos Er^- , $EL2^+$ e Vo^+ devem interagir com o campo elétrico e temperatura de forma diferente para cada tipo de polarização, o que está em boa concordância com a assimetria da relaxação dipolar.

6.3.1. Efeitos de luz ambiente e monocromática nas medidas de CDTE

A Figura 6.13 mostra as medidas realizadas na amostra com a janela do criostato aberta (luz ambiente), para verificar a diferença em relação às medidas realizadas com a amostra completamente no escuro. As medidas para as polarizações $V_p = +20$ V e $V_p = -20$ V são reproduzidas para comparação, além de uma medição onde não houve polarização durante a diminuição da temperatura da amostra. 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. Há apenas um ligeiro aumento nos valores da corrente após a temperatura de 250 K, de 5 pA para 40 pA na temperatura de 325 K, permanecendo em valores próximos a este valor até 350 K. Por outro lado, nas medidas onde a polarização é realizada, com a aplicação de $V_p = +20$ V ou $V_p = -20$ 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, 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 $V_p = +20$ V quanto para $V_p = -20$ V. Quando V_p foi de -20 V, a corrente aumentou em 235 K até atingir um valor máximo de 210 pA em 320 K, enquanto que para $V_p = +20$ V, o valor máximo da corrente é de -290 pA em 325 K. Vale ressaltar que para o caso da medida de $V_p = -20$ V também houve uma pequena oscilação da corrente observada entre 220 K e 235 K. Claramente, a luz tem uma influência significativa na relaxação de dipolos na heteroestrutura GaAs/SnO₂: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 SnO₂).

Figura 6.13 – Medida de CDTE para a heteroestrutura do tipo HET1 GaAs/SnO₂: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.



Fonte: Elaborada pelo autor.

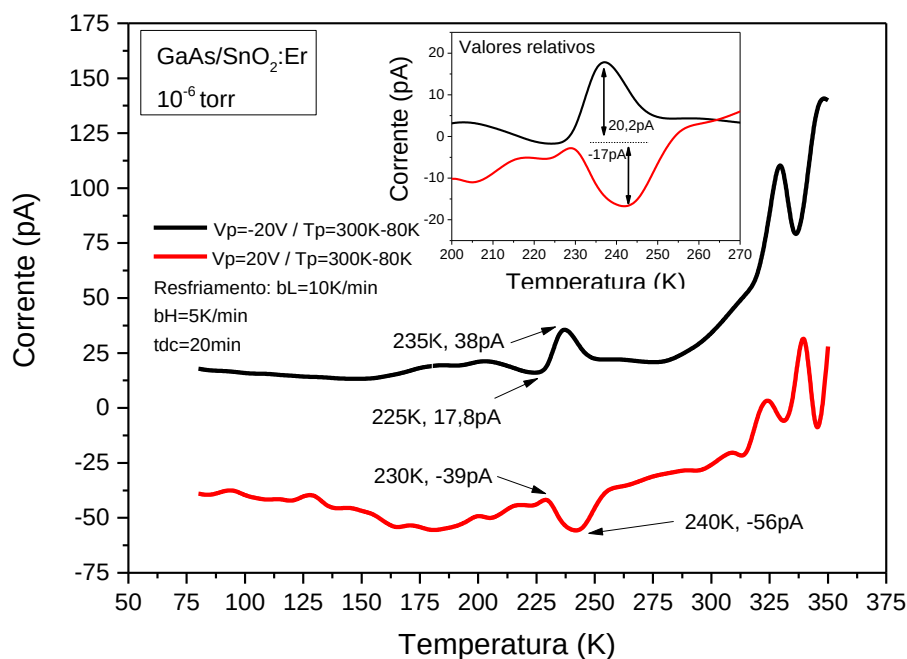
Trabalhos publicados em outros materiais (SCALVI et al., 2001; CORTEZÃO, 2003; TRINDADE, 2009), e principalmente em semicondutores, como é o caso de Al_xGa_{1-x}As tipo-n mostram a influência da luz na curva de CDTE (SCALVI et al., 1995). Em materiais naturais, como a Ametista por exemplo, isso é bastante evidente (RUSSO et al., 2012). Como veremos na seção 6.3.1.1 e 6.3.1.2, a radiação de luz monocromática também atua como fator de redução ou mesmo destruição das bandas de CDTE, similar ao observado na Figura 6.13, principalmente na camada de GaAs, pois a luz ambiente possui energia maior que o bandgap desse semiconductor. A redução ou destruição das bandas de CDTE associadas aos dipolos de Er⁻, EL2⁺ ou VO⁺ pela radiação luminosa está ligada a um componente adicional, influenciando o tempo de relaxação do dipolo e

possuindo energia de ativação óptica suficiente para modificar os dipolos, além dos já conhecido efeito térmico, causado pelo aumento controlado da temperatura.

6.3.1.1. CDTEFI com incidência de *Laser* de He-Cd (banda de emissão centralizada em 325 nm – 3,82 eV)

A Figura 6.14 mostra o resultado da primeira medida de CDTE no criostato com circuito fechado de Hélio, cujo resfriamento da amostra foi feito com o compressor de gás He e não mais no criostato de resfriamento com Nitrogênio líquido, mudança necessária por conta de um problema técnico na bomba de vácuo do primeiro sistema. Do mesmo modo que ocorreu nas medidas no outro sistema, foi possível observar a formação de uma banda de CDTE entre 230 K e 250 K, com picos de correntes de valores absolutos de 38 pA na temperatura de 235 K para tensão elétrica de polarização de -20 V e de -56 pA na temperatura de 240 K quando a tensão elétrica de polarização foi de +20 V. Estes resultados mostram uma diferença entre estes picos de corrente de 32 % quando comparamos o pico para polarização reversa e direta, o que está em bom acordo com as medidas anteriores, em que esta diferença era de aproximadamente 57 % e com tendência muito parecida (Figura 6.10). A diferença nos valores absolutos está ligada ao sistema de resfriamento fechado de Hélio, onde o compressor de gás, responsável pela circulação de Hélio para realizar o resfriamento, possui certa vibração. Apesar de muito pequena, esta pode fornecer energia aos dipolos das amostras, influenciando a orientação dipolar tal qual ocorria no sistema refrigerado com Nitrogênio líquido, onde a vibração é praticamente inexistente. Assim, levando em conta a magnitude da corrente elétrica medida, que é da ordem de picoAmperes nas medidas de CDTE, esta pequena agitação mecânica influencia nos valores dos picos das bandas de CDTE observadas.

Figura 6.14 - CDTE em criostato com circuito fechado de gás Hélio. Detalhe: Destaque para a banda de CDTE formada nestas medidas com valores relativos dos picos de corrente.

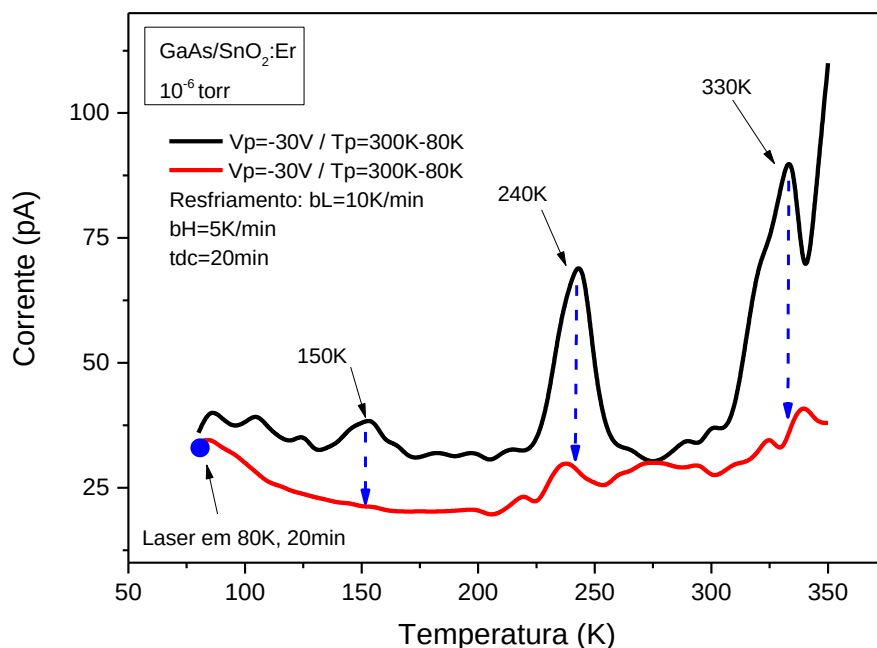


Fonte: Elaborada pelo autor.

O detalhe da Figura 6.14 é um recorte da mesma medida, porém dando maior destaque à faixa de temperatura onde houve a ocorrência do pico de CDTE, ou seja, está limitada na faixa de temperatura entre 200 K e 270 K e valores de corrente elétrica entre -20 pA e +20 pA para facilitar a visualização do fenômeno, mostrando as amplitudes relativas máximas dos picos de corrente, referente ao ponto de temperatura onde a banda de CDTE tem o início de sua formação, ou seja, 225 K com polarização direta e 230 K com polarização reversa, sendo estes de 20,2 pA no sentido positivo e 17 pA no sentido negativo.

Após a verificação das medidas da Figura 6.14, ficou evidente que é possível obter a banda de CDTE com a montagem neste novo sistema, mas que as amplitudes destas bandas são visivelmente menores quando comparamos com o sistema de imersão em Nitrogênio líquido. Uma nova medida, com tensão elétrica de polarização $V_p = -30$ V foi realizada, conforme pode ser visto na Figura 6.15.

Figura 6.15 – CDTE e CDTEFI no criostato com circuito fechado de He, sendo que na curva vermelha, foi irradiado *Laser* de He-Cd durante 20 min, na temperatura de 80 K e retirado durante a rampa de elevação de temperatura, ou seja, durante a medida.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Através da medida mostrada na Figura 6.15, foi possível observar com maior nitidez a ocorrência da banda de CDTE, pois agora, o valor absoluto do pico de CDTE atingiu valores de corrente elétrica de 72 pA, quase o dobro do valor que foi obtido para a tensão elétrica de polarização $V_p = -20$ V.

Provavelmente estas diferenças encontradas nos valores dos picos de CDTE estão fortemente relacionadas aos diferentes processos de resfriamento utilizados nos dois sistemas, já que no primeiro, o resfriamento era feito com imersão direta em Nitrogênio líquido. No criostato com circuito fechado de He, o resfriamento que é efetuado com o compressor de gás He provoca certa vibração mecânica no suporte de amostra. Deste modo, os defeitos carregados Vo^+ , $EL2^+$ e Er^- (ou Eu^- , conforme dopagem) contam com mais um componente físico capaz de alterar o estado em que se encontram.

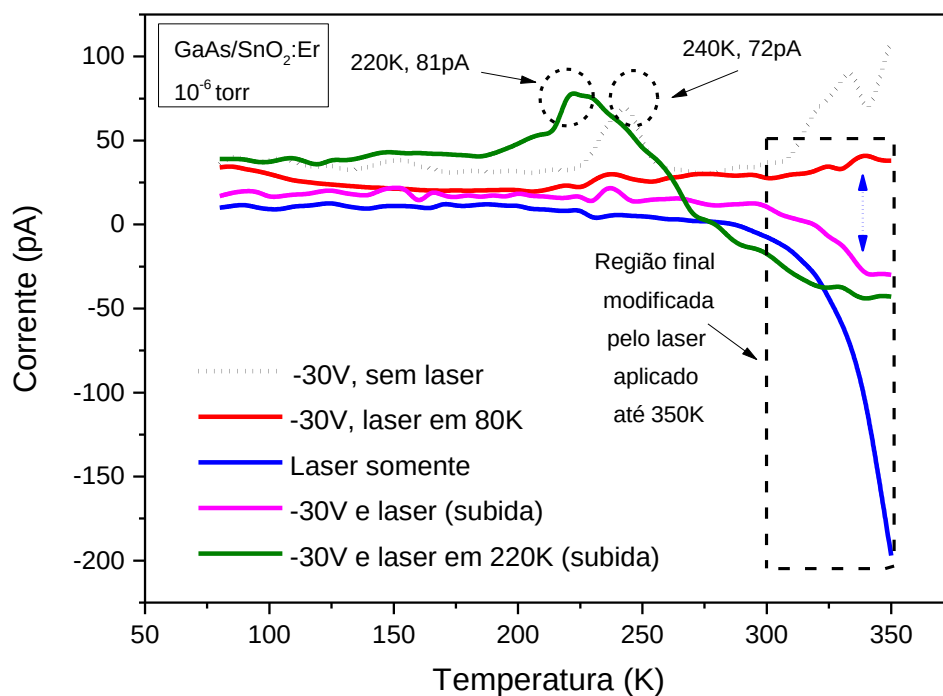
Com a banda de CDTE detectada na medida de $V_p = -30$ V, foi realizada a medida de CDTEFI (Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada Fotoinduzida). Nesta medida, o procedimento tradicional de CDTE foi repetido até a etapa do resfriamento da

amostra, porém, quando ela atingiu 80 K e após a espera do tdc de 20 min, a janela transparente do criostato foi desobstruída, permitindo a entrada de luz e, conseqüentemente, a interação com os dipolos previamente orientados da heteroestrutura durante 20 min. Para as medidas de CDTEFI graficadas na Figura 6.15 foi utilizada luz monocromática do *Laser* He-Cd (325 nm – 3,82 eV).

Comparando as duas curvas da Figura 6.15, verifica-se que a atuação do *Laser* foi determinante para a redução quase que total da banda de CDTE, mesmo que a incidência dele tenha sido apenas na temperatura de 80K e retirada durante a elevação da temperatura, ou seja, durante a coleta dos valores da corrente em função da temperatura não havia radiação luminosa sobre a amostra. O valor máximo da corrente elétrica que era de 72 pA com a polarização de -30 V foi para 30 pA na medida realizada após a utilização do *Laser* em 80 K, uma redução significativa de 58 % da magnitude deste pico. Ressaltando também, que outras oscilações (bandas menores) de corrente elétrica ocorridas em torno de 150 K e 330 K também foram bastante reduzidas ou praticamente eliminadas, como é o caso da observada em 150 K. Este comportamento diferenciado entre a medida de CDTE e CDTEFI é uma evidência que os defeitos Vo^+ , $EL2^+$ e Er^- , além de terem seus parâmetros afetados por temperatura, campo elétrico, e neste caso, leve vibração mecânica, também sofreram interferência da energia luminosa $E=h\nu$ ($E=3,82$ eV, $\lambda=325$ nm e $\nu = 9,23 \times 10^{14}$ Hz)”, sendo esta última mais um fator importante a ser considerado na desorientação dipolar dos defeitos das camadas semicondutoras da heteroestrutura.

A Figura 6.16 mostra cinco medidas de CDTE e CDTEFI para efeito de comparação e análise das diferentes respostas dos defeitos dipolares para as variações do emprego da técnica de CDTE ou CDTEFI.

Figura 6.16 – CDTE e CDTEFI no criostato com ciclo fechado de gás He, comparando medidas com e sem polarização, bem como, com e sem incidência de *Laser*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar através desta figura, que as quatro medidas realizadas com a utilização do *Laser* (CDTEFI) provocam interações distintas no material, quando comparadas com a medida de CDTE no escuro (curva preta pontilhada). A medida em que o *Laser* foi utilizado durante toda a rampa de elevação da temperatura (curva lilás), ou seja, quando a amostra chegou em 80 K, após o tdc, a incidência do *Laser* foi iniciada e foi mantida durante toda medida de corrente elétrica, até chegar em 350 K. Neste caso, o comportamento foi bastante semelhante àquela na qual a radiação luminosa ocorreu apenas na temperatura de 80 K (curva vermelha) por 20 minutos (Figura 6.15), mas quando a temperatura chegou a valores próximos de 300 K, a corrente elétrica iniciou um aumento exponencial de seus valores e no sentido negativo do eixo, contrastando com a medida de *Laser* em apenas 80 K, pois nesta, os valores de corrente ficaram quase constantes para temperaturas entre 300 K e 350 K. Este fenômeno mostra que o *Laser* provoca efeitos adicionais no comportamento dipolar, o que também pode ser observado na curva da medida onde houve apenas a incidência de *Laser*, sem polarização com campo

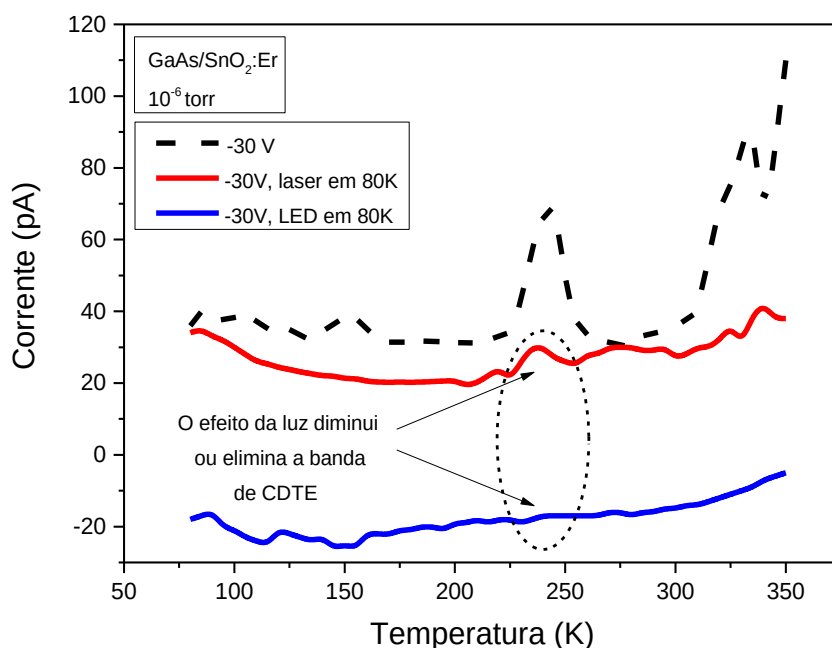
elétrico (curva azul), onde a incidência luminosa também inicia em 80 K e fica até os 350 K. Também na medida onde a aplicação do *Laser* foi a partir de 220 K (curva verde), também sendo mantida até 350 K, houve destruição parcial da banda de CDTE provocada pela aplicação do *Laser*. Para estas três medidas, o comportamento mostra a mesma tendência para a corrente elétrica, ou seja, durante a medida, quando a temperatura começa se aproximar de 300 K, há uma tendência para valores negativos de corrente elétrica. Assim, é possível concluir que a incidência do *Laser* apenas na temperatura de 80 K foi capaz de destruir a banda de CDTE que existe em torno da temperatura de 240 K, mas não modifica significativamente o restante da medida. Já quando a incidência do *Laser* continua até o final da medida, ou seja, 350 K, as curvas de corrente em função da temperatura tomam uma tendência diferente das duas medidas anteriores, mostrando que alguns tipos de defeitos dipolares podem sofrer ação da luz em temperaturas mais elevadas, como indicam as três curvas onde o *Laser* se manteve aplicado até 350 K. Outra hipótese é que sejam defeitos dipolares com a mesma constituição, porém, orientados e “alocados” em posições com outros valores de energia de ativação, ou seja, “congelados” em outros níveis energéticos dentro da estrutura, o que resulta em uma resposta diferente sob a influência da mesma luz, porém, em outra faixa de temperatura. Em outras palavras, é como se em temperaturas mais baixas, a luz desorientasse determinada quantidade de dipolos por cm^3 (a 240 K), permanecendo outra parcela de dipolos de maneira inalterada, mas quando a temperatura vai se elevando, esta parcela, sofre os efeitos da combinação de temperatura e luz, e também tem seu estado de orientação perturbado, o que reflete nos valores de corrente observados acima de 300 K. Pode-se interpretar tal comportamento considerando que somente elevação de temperatura não altera alguns defeitos da heteroestrutura, porém, a combinação de energia térmica e luminosa sim, e as duas atuando juntas causam a corrente elétrica medida.

Outra característica interessante destas medidas foi a observada na curva em que o *Laser* começou a ser incidido em 220 K e permaneceu até os 350 K. Neste caso, o pico da banda de CDTE foi visivelmente deslocado para temperaturas mais baixas (destaque pontilhado), tendo seu pico de 81 pA justamente em 220 K, ou seja, maior que os 72 pA para a polarização de -30 V sem *Laser*. Entretanto, após a formação desta banda, a curva seguiu a mesma tendência das outras medidas de CDTEFI, isto é, os valores da corrente foram aumentando negativamente após 300K (curva verde), destruindo parcialmente a banda de CDTE.

6.3.1.2. CDTEFI com incidência de LED de InGaN (emissão em 450 nm - 2,76 eV)

Medidas com outra fonte de luz foram realizadas, ou seja, com um LED de InGaN com emissão centralizada em 2,76 eV ($\lambda=450\text{ nm}$ e $\nu = 6,67 \times 10^{14}\text{ Hz}$), como mostra a Figura 6.17 abaixo. É possível observar que mantendo-se os outros parâmetros da medida, a incidência do LED de InGaN causa um efeito de destruição da banda mais forte do que o proporcionado pela incidência do Laser. O LED (2,76 eV) tem excitação apenas da camada de GaAs, pois possui energia inferior à E_G do SnO_2 , porém superior à do GaAs ao passo que o Laser (3,82 eV) é mais efetivo para o SnO_2 , pois a energia está ligeiramente acima da transição banda-banda, e assim, tem-se alta densidade de estados disponíveis, na base da banda de condução, além disso, o comprimento de onda do Laser está muito próximo ao valor do comprimento de onda da borda fundamental de absorção do SnO_2 , que se localiza entre 280 nm e 340 nm e está bastante distante da borda fundamental de absorção do GaAs.

Figura 6.17 – CDTE e CDTEFI no criostato com circuito fechado de He, destacando a extinção ou diminuição da banda de CDTE das medidas com luz de LED de InGaN e Laser de He-Cd em comparação com a medida de CDTE clássica (no escuro), sob efeito do mesmo campo elétrico de polarização.



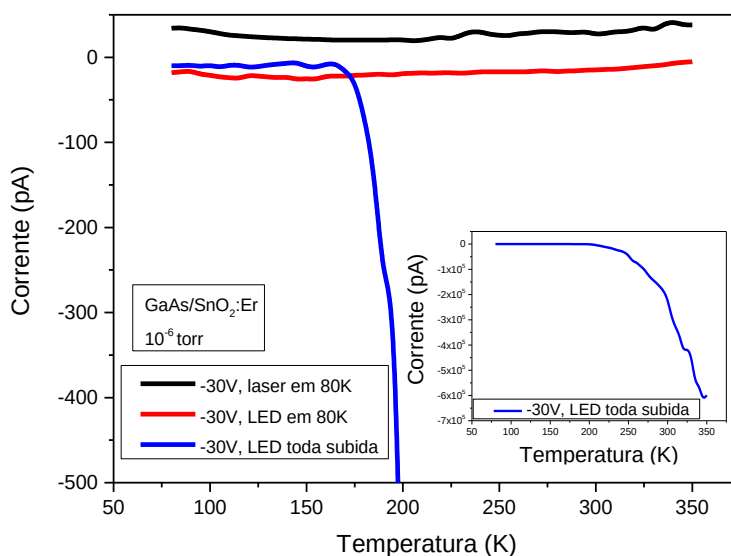
Fonte: Elaborada pelo autor.

Outra característica observada na figura 6.17 é que o LED de InGaN também provoca a inversão do sinal da corrente elétrica. Esta diferença de energia entre as duas fontes de excitação, atuando diretamente em regiões diferentes da heteroestrutura, que são excitadas com energias distintas, pode contribuir para a inversão do sinal da corrente elétrica. Como a energia do fóton absorvido está associada ao valor da energia de excitação próximo da banda de absorção e é $(E_G - hv)$ (SZE, 2002; PANKOVE, 1975), temos para a camada de SnO₂ com excitação do *Laser* um valor de $(E_G - hv)$ de -0,22 eV, com excitação do *LED*, $(E_G - hv)$ de 0,84 eV. Para a camada de GaAs com excitação do *Laser* temos um valor de $(E_G - hv)$ de -2,40 eV e com excitação do *LED*: $(E_G - hv) = -1,34$ eV. Quando $hv > E_G$, *Laser* e *LED*, no caso do GaAs, bandas de energia mais altas participam do processo de transição e influenciam na absorção. Quando $hv < E_G$, o *LED* no caso do SnO₂, a absorção se mistura continuamente durante o processo de absorção. Estas variações nas formas de absorções pelas duas camadas, possivelmente reflete na inversão do sinal da corrente observada, além da destruição ou redução das bandas, pois dependendo do valor da energia do fóton absorvido, isto vai guiar o sentido do movimento da maioria das partículas dentro da heteroestrutura. As duas fontes de luz reduzem ou eliminam totalmente a banda de CDTE, o *Laser* excita preferencialmente o SnO₂, já o *LED* “destrói” os dipolos do GaAs, além disso, pode gerar uma corrente no mesmo sentido da polarização, ou seja, negativa, por isso a inversão do sinal observada, entretanto isso se dá de maneira aleatória, de forma que não é capaz de formar uma banda.

Esses resultados mostram mais um indício da diferença de sensibilidade dos defeitos dipolares dos materiais da amostra sob a influência de luz e de diferentes comprimentos de onda, já que o *Laser* e o *LED* não operam com a mesma frequência, nem com a mesma potência.

As medidas mostradas na Figura 6.17 foram realizadas com incidência de *Laser* ou *LED* somente em 80 K, em contraste com a medida em que o *LED* ficou atuando durante toda a elevação de temperatura, que pode ser visualizada na figura 6.18, plotada junto com as duas curvas da figura anterior, para comparação. A magnitude dos valores de corrente elétrica da medida com *LED* incidindo durante toda a faixa de temperatura (curva azul) é bem mais elevada que as duas anteriores, de modo que este resultado é representado de maneira separada no detalhe da fig. 6.18.

Figura 6.18 - CDTEFI no criostato com circuito fechado de He, comparando as medidas com *Laser* de He Cd e *LED* InGaN apenas em 80 K com a medida na qual o *LED* ficou ativo sobre a amostra até 350 K. Detalhe: CDTEFI no criostato com circuito fechado de He, mostrando apenas a medida onde a excitação com o *LED* ocorreu durante todo o tempo do procedimento.

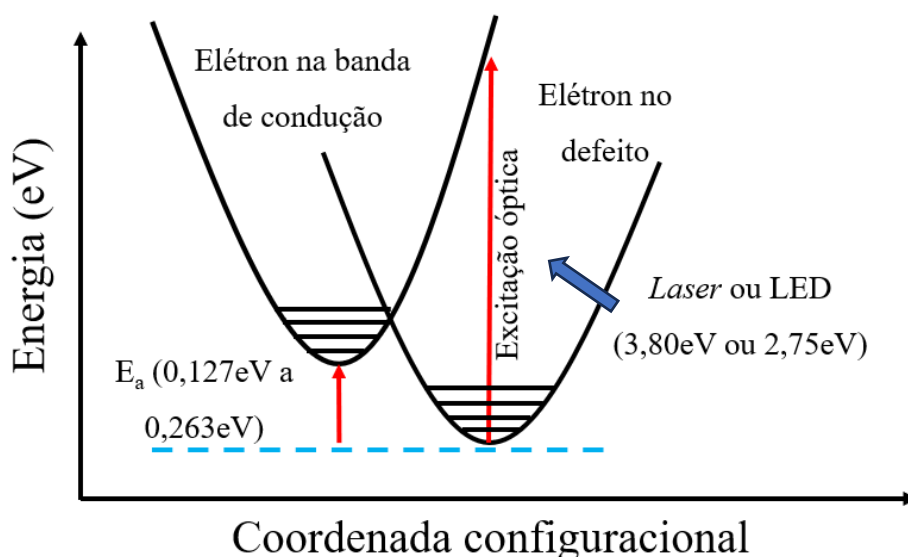


Elaborada pelo autor.

A curva azul na figura 6.18 (luz em toda rampa de elevação de temperatura), mostra uma diferença significativa, pois em aproximadamente 170 K a corrente elétrica começou a aumentar drasticamente com o aumento da temperatura, saindo de valores da ordem de -16 pA, chegando a valores próximos de -220 nA em 300 K e ainda maior, em torno de -600 nA na temperatura final da medida, perto de 350 K. Este fato é um indício bastante consistente de que os defeitos presentes na heteroestrutura são excitados com maior facilidade com a luz o *LED* do que com a do *Laser*, pois apesar da medida com *Laser* em toda elevação mostrada na Figura 5 também ter sofrido um fenômeno parecido, a maneira como este acréscimo de corrente ocorreu foi bem menor, além de ser em uma temperatura mais elevada, já acima dos 300 K. É importante ressaltar que o *LED* tem energia para excitar a borda fundamental do GaAs mas não do SnO₂ pois a energia do *Laser* para estas medidas é de 3,82 eV e do *LED* é de 2,76 eV, ambas as excitações possuem energia superior a energia de ativação térmica dos defeitos das amostras, que estão mostradas na Tabela 6.2 da seção 6.5 mais adiante neste trabalho (localizadas entre 0,127 eV e 0,263 eV).

Esses valores de energia de ativação (vide Tabela 6.2 e discussão relacionada) são coerentes com os resultados mostrados nas Figuras 6.17 e 6.18, que mostrou claramente a redução ou destruição das bandas de CDTE quando a amostra sofreu radiação luminosa, seja de 2,75 eV ou 3,80 eV, já que existe diferença entre energia térmica e energia de excitação óptica dos defeitos, conforme ilustrado na Figura 6.19 em termos de coordenadas configuracionais. A energia de ativação térmica E_a , correspondente à excitação do elétron do defeito para a banda de condução tem valores bem menores quando comparada à energia de excitação óptica necessária para perturbar defeitos, mas mesmo assim, tanto o *LED*, quanto o *Laser*, possuem energias suficientes para excitar estes defeitos e provocar a redução ou destruição das bandas de CDTE, ainda que de forma diferenciada, como verificado nas figuras 6.17 e 6.18.

Figura 6.19 – Diagrama de coordenadas configuracionais para ilustrar a diferença entre a energia de excitação óptica $h\nu$ do *Laser* ou *LED* e a energia de ativação térmica E_a dos defeitos da heteroestrutura.

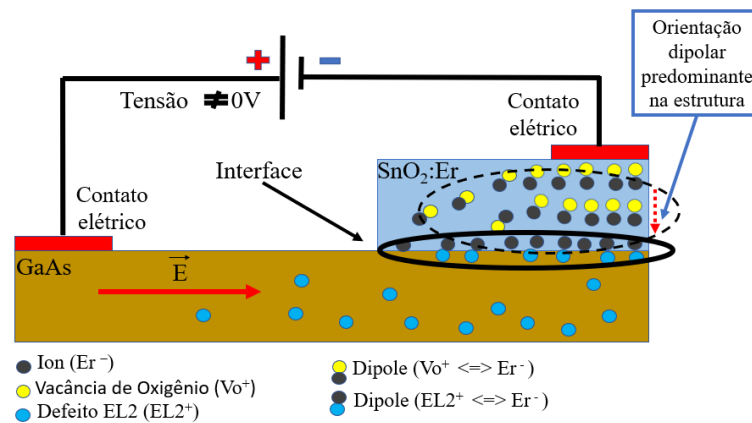


Fonte: Adaptado de SCALVI et al., 2019.

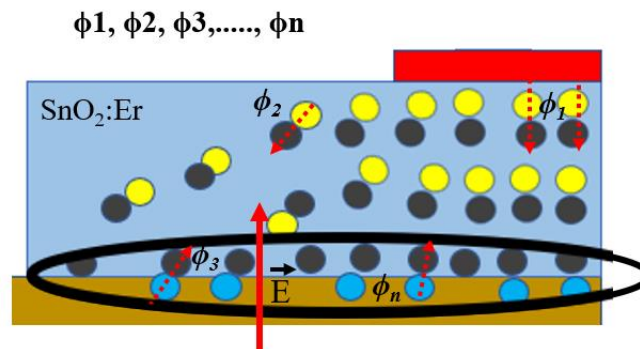
6.4. Identificação dos Dipolos – Comportamento dipolar da Heteroestrutura 1 (HET1)

A Figura 6.20 (a) esquematiza o comportamento dos dipolos nesta heteroestrutura, enquanto a Figura 6.20 (b) mostra em detalhes a situação da interface.

Figura 6.20 – (a) Diagrama dos dipolos orientados pela ação do campo elétrico em temperatura ambiente. **(b)** Distribuição dos ângulos dos dipolos relacionados à direção do campo elétrico.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A camada de GaAs é polarizada positivamente, enquanto a camada de SnO₂ é polarizada negativamente, a 300 K. Essa tensão elétrica aplicada orienta os dipolos em uma direção predominante e à medida que a temperatura cai para 80 K, eles permanecem “congelados” nessa posição. As contribuições mais prováveis para esta configuração são: 1) Orientação dos dipolos formados por V_O^+ e Er^- no SnO₂, com a carga positiva para cima, de acordo com a geometria da amostra; 2) Tendência a formar dipolos Er^- e $EL2^+$ na interface desses materiais. No entanto, neste último caso, a posição relativa desses íons é um obstáculo para um perfeito alinhamento com esse tipo de campo elétrico aplicado, uma vez que o defeito $EL2^+$ está localizado no GaAs, que é a camada inferior, e a tendência do campo seria atraí-lo para cima, na direção do SnO₂, enquanto Er^- seria deslocado para baixo pela ação do campo elétrico, mas está localizado na camada de SnO₂. Outra hipótese é a formação de dipolos entre V_O^+ na região interfacial do SnO₂ com excesso de elétrons na camada de GaAs, mas o campo elétrico tenderia a deslocar esses elétrons para longe da interface, inviabilizando a formação desse dipolo. Por outro lado, se a polarização for invertida, ou seja, com SnO₂ polarizado positivamente, essa condição é favorecida, como será discutido em detalhes a seguir. Observando a Figura 6.12, verifica-se que para a polarização invertida, as principais bandas de CDTE são mais largas, o que pode indicar que há sobreposição de duas bandas, uma ligada aos dipolos em SnO₂ e a outra que seria a contribuição da interface. O maior valor da corrente e banda mais estreita para polarização com $V_p = +20$ V podem estar relacionados à maior contribuição da relaxação dos defeitos carregados com o alinhamento dos dipolos em que o defeito de carga positiva é deslocado para cima.

Observando o diagrama da Figura 6.20, pode-se verificar a hipótese de orientação dipolar proposta, devido ao fato de que o campo elétrico favorece uma determinada direção para os dipolos presentes na camada de SnO₂ da heteroestrutura, de acordo com a direção de orientação dominante. Para esses componentes da orientação dipolar, a tendência é que essa orientação seja, de acordo com o campo elétrico, de maneira que as cargas negativas se movam o máximo possível na direção oposta ao contato elétrico da camada de SnO₂, conseqüentemente, as positivas tendem a ser direcionadas exatamente ao contrário, forçando uma aproximação ao contato elétrico. Por outro lado, aqueles formados na região da interface tendem a ter uma orientação diferente, conforme mostrado no detalhe circulado da interface na Figura 6.20 (superior), e mostrado em detalhes, na Figura 6.20 (inferior). O mesmo campo elétrico causa a maior concentração de íons Er^- (negativos) na interface, que não estão em formação de dipolo com vacâncias

de oxigênio SnO_2 , mas podem tender a se alinhar com os defeitos $\text{EL}2^+$ carregados positivamente da interface GaAs. Como já mencionado, a posição relativa desses íons é um obstáculo para um perfeito alinhamento com esse tipo de campo elétrico aplicado, uma vez que o defeito $\text{EL}2^+$ está localizado no GaAs, enquanto o Er^- está na camada de SnO_2 . Esta última situação leva a um aumento no valor do ângulo médio dos dipolos formados nesta região da heterojunção.

A formação de um certo número de dipolos/ cm^3 de acordo com essas duas possibilidades leva a uma determinada concentração de N dipolos em toda a heteroestrutura, com cada dipolo de magnitude p , sujeito a um campo elétrico E , e tem energia potencial U por dipolo:

$$U = -pE = -pE \cos \theta \quad (9)$$

Como a densidade de corrente elétrica ou carga total de polarização depende da polarização total do sistema (que depende do número de dipolos orientados pelo campo elétrico) e da energia de ativação (E_a) para reorientação dos defeitos dentro do material hospedeiro, quanto mais esses dipolos estiverem alinhados com a direção em que o campo elétrico atua, maior será a corrente medida no processo de despolarização, pois a polarização total do sistema é:

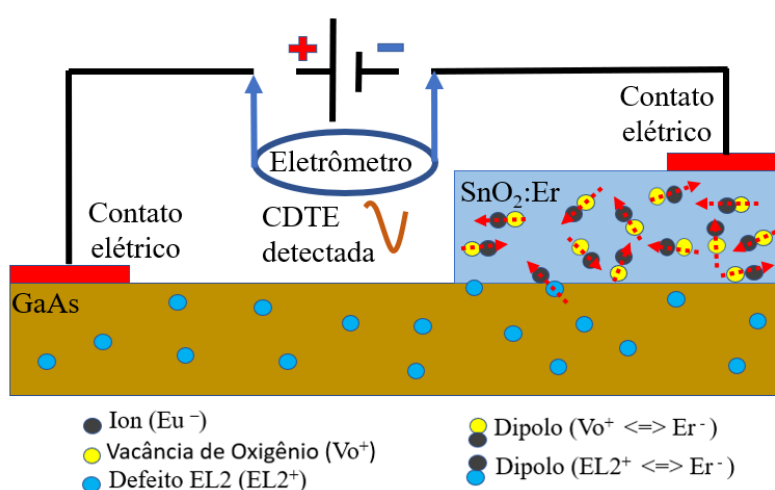
$$P = N_p(\cos \phi) \quad (10)$$

Onde $\cos \phi$ representa o valor médio do ângulo entre o dipolo e a direção do campo elétrico aplicado, que em geral segue uma distribuição de Boltzmann (CORTEZÃO et al., 2003; PREZAS et al., 2017).

A Figura 6.21 mostra a conexão do eletrômetro, que substitui a fonte de tensão elétrica usando os mesmos terminais. Ele é usado para registrar a corrente elétrica no processo de aquecimento da amostra, na volta à temperatura ambiente a uma taxa fixa (aqui foi usado 5 K/min). Durante o aumento da temperatura, os dipolos, previamente polarizados pelo processo de resfriamento elétrico, retornam às suas posições de

equilíbrio, distribuídos aleatoriamente por toda a amostra. O movimento de carga dipolar origina a banda de CDTE registrada, como também mostrado esquematicamente na Figura 6.21, e correspondente a uma banda voltada para baixo (corrente negativa), pois uma polarização onde a fonte de tensão elétrica é conectada com a camada de GaAs positivamente polarizada, origina uma corrente negativa.

Figura 6.21 – Diagrama representando a origem da corrente, que é detectada em função do aumento da temperatura, com o eletrômetro conectado e a reorganização dos dipolos para seus estados de equilíbrio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A área delimitada pela curva de CDTE é proporcional a corrente de despolarização, que é proporcional ao número de dipolos de um determinado tipo presentes na amostra. A área sob a curva de corrente nos permite calcular a carga de polarização total (Q). Neste caso, os íons se deslocam de uma posição de equilíbrio para outra, ou seja, se deslocam entre dois poços de potencial, adquirindo energia térmica suficiente para superar essa barreira de potencial (RUSSO et al., 2012). No presente caso, como há grande quantidade de dipolos concentrados, haverá um grande deslocamento de cargas durante o processo de aquecimento.

A corrente de CDTE também está relacionada com a barreira de potencial necessária a ser superada pelos dipolos durante o relaxamento iônico, permitindo a desorientação aleatória na elevação da temperatura. A frequência de relaxamento para a

desorientação do dipolo $\alpha(T)$ segue um comportamento de Arrhenius (WANG et al., 2019):

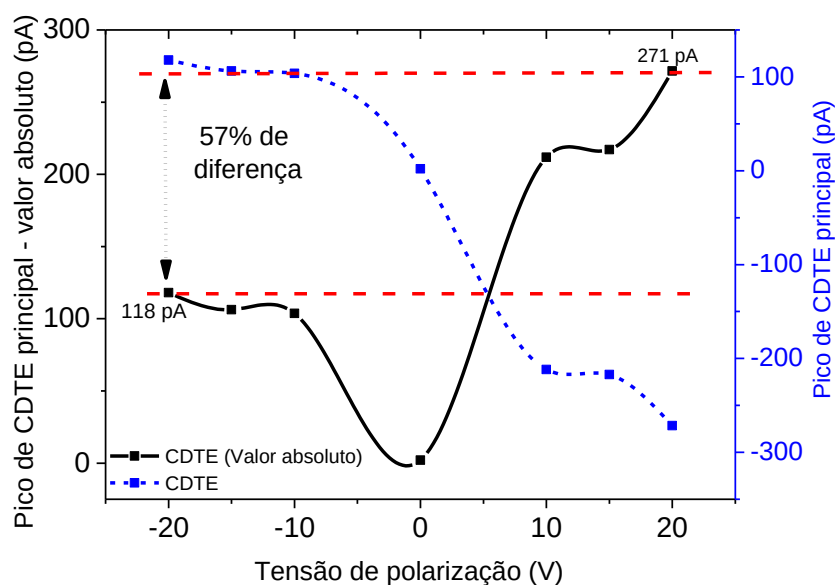
$$\alpha(T) = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (11)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann e E_a é a energia de ativação para desorientação do dipolo numa determinada temperatura T , conforme definido anteriormente. A densidade de corrente $j(T)$, gerada pelo decaimento na polarização para um processo de aquecimento de taxa constante b_H , em um experimento de CDTE é dada pela Equação 2 da seção 5.4.

Considerando que a temperatura aumenta linearmente com o tempo, a taxa de aquecimento $b_H (= dT/dt)$ é constante. A temperatura de pico, T_{pi} , para o pico atual pode ser obtida diferenciando a Equação 2 da seção 5.4, e após algumas simplificações, a energia de ativação pode ser obtida aproximadamente pela Equação 6 da mesma seção, (WANG et al., 2019).

Utilizando os dados da Figura 6.12, o pico principal de CDTE pode ser plotado em função da tensão elétrica aplicada, conforme mostrado na Figura 6.22, o que permite visualizar mais claramente a diferença entre os picos de CDTE obtidos para polarizações positiva e negativa.

Figura 6.22 – Pico de CDTE em função da tensão elétrica de polarização aplicada. O eixo y da esquerda indica o valor absoluto da corrente (módulo), enquanto o da direita indica o valor real medido pelo Eletrômetro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

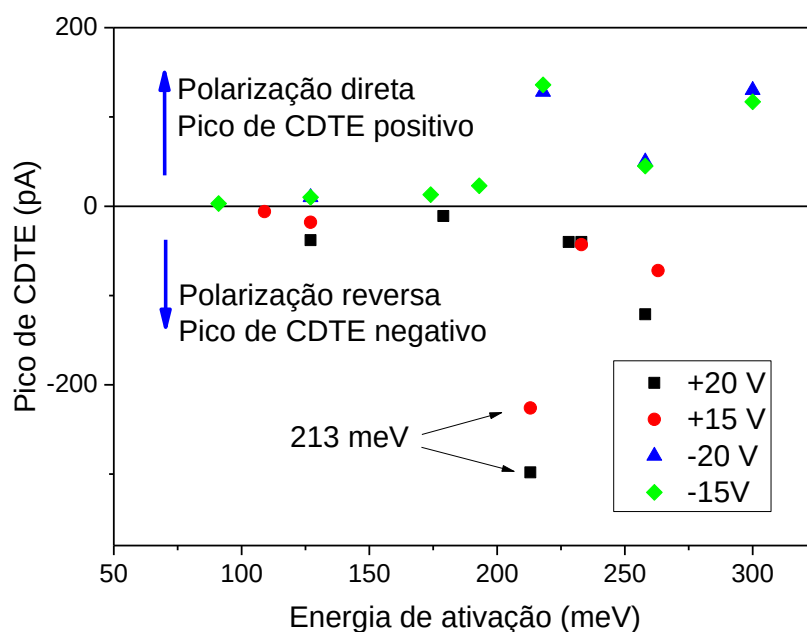
Na curva azul são mostrados os valores reais dos picos das correntes medidas, incluindo o sinal da corrente na leitura do Eletrômetro. A análise desta curva mostra que os picos de CDTE foram distribuídos dentro de uma faixa de corrente entre 118 pA e -271 pA (eixo y direito).

Por outro lado, a curva preta da Figura 6.22 permite comparar os valores absolutos máximos de cada pico de corrente (eixo y esquerdo), de acordo com a polarização aplicada. Esta análise mostra que temos uma diferença de 57 % nos valores de pico de CDTE para as tensões de polarização nas quais os picos mais altos são obtidos, ou seja, $V_p = +20$ V (positivo da fonte no GaAs) e $V_p = -20$ V (negativo da fonte no GaAs).

Durante o processo de aquecimento da amostra, ou seja, no mesmo estágio de relaxação dipolar proporcionado pela técnica de CDTE, fica muito claro que o comportamento dos dipolos formados pelos defeitos de $EL2^+$, Er^- ou vacâncias de oxigênio (Vo^+) é distinto e dependente da polaridade da fonte de campo elétrico, caso contrário, as curvas mostrariam picos de CDTE simétricos nas porções positiva e negativa do eixo da corrente elétrica em função da temperatura da Figura 6.12.

De acordo com a Equação 6, todos os picos de CDTE observados para todos os diversos valores de polarização dão origem às energias de ativação calculadas. E_a plotada em função da temperatura de pico produz um formato linear, uma vez que o b_H é constante neste trabalho e à medida que o pico de CDTE aumenta, a energia de ativação obtida pela Equação 6 aumenta linearmente. Por outro lado, a energia de ativação obtida pode ser plotada em função da corrente de pico de CDTE, o que é mostrado na Figura 6.23.

Figura 6.23 – Pico de CDTE em função da energia de ativação avaliada para diversas tensões de polarização na heteroestrutura GaAs/SnO₂:Er. Polarização reversa significa que o GaAs recebe o polo positivo da fonte do campo elétrico e direta quando recebe o negativo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 6.23, os picos de corrente elétrica mais evidentes correspondem a energias de ativação de 213 meV para polarização reversa (positivo no GaAs), onde a influência da magnitude de polarização positiva é claramente identificada.

A Tabela 6.2 mostra os valores de energia de ativação plotados no gráfico da Figura 6.23 para polarização direta e reversa, que foram calculados através da Equação 6 para cada temperatura onde houve picos de corrente, conforme gráficos das Figuras 6.12 e 6.22.

Tabela 6.2 – Energia de ativação em função da temperatura onde houve o pico de corrente (HET1).

T_p (K)	E_a (meV)
170	127
225	179
260	213
275	228
280	233
305	258
310	263

A energia de ativação determinada por Fotocorrente Termicamente Estimulada (FCTE) é de cerca de 0,26 eV para o nível de $EL2^+$ em GaAs (MOHAPATRAANDET al., 1998; PREZAS et al., 2017), enquanto espectroscopia transiente de nível profundo (DLTS) é usada, encontra-se cerca de 0,8 eV abaixo da banda de condução (BARDELEBEN et al., 1986). A proximidade entre os valores de energia de ativação determinados por FCTE (MOHAPATRAANDET et al., 1998) e CDTE deste trabalho (cujos picos principais indicam energia de ativação na faixa 0,2 a 0,3 eV, de acordo com figura 6.23 e tabela 2) é um forte indício de que pelo menos um dos picos de CDTE na heteroestrutura GaAs/SnO₂:Er pode estar relacionado ao processo de polarização e posterior relaxação de dipolos que possuem o defeito $EL2^+$ como um de seus constituintes, pois temos valores de energia de ativação de 0,213 eV, 0,228 eV, 0,233 eV e 0,258 eV, como pode ser visto na Figura 6.23 e Tabela 6.2.

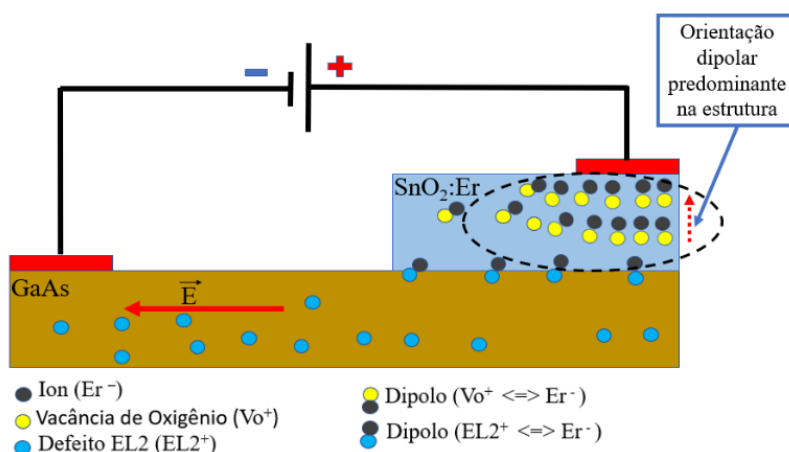
Além do defeito $EL2^+$, as vacâncias de oxigênio (Vo^+) e íons de érbio (Er^-) são muito relevantes nesta estrutura. Estudos recentes têm mostrado valores de energia de ativação de vacâncias de oxigênio em SnO₂ entre 0,15 eV e 0,30 eV abaixo do mínimo da banda de condução (BUCKERIDGE et al., 2018; CHOI et al., 2021), enquanto para o Érbio estão entre 0,13 eV e 0,82 eV (SAVALONI, 1995). Os valores de energia de ativação encontrados neste trabalho estão em boa concordância com valores reportados na literatura para os defeitos $EL2^+$, Vo^+ e Er^- , possibilitando concluir que estes tipos de defeitos, se não totalmente, ao menos determinada parcela deles participa da formação

das bandas de CDTE obtidas para a heteroestrutura. Se considerarmos esses valores mais altos, de 0,57 eV a 0,80 eV, tanto para as vacâncias de oxigênio quanto para os íons de érbio, eles se aproximam dos calculados a partir do gráfico de Arrhenius, conforme mostra a Figura 6.26, cálculo feito a partir de dados de Corrente x Temperatura. Além disso, os maiores picos, para polarização positiva, com 213 meV de E_a , com pico de corrente de -298 pA, e 218 meV com 118 pA para polarização negativa, tem suas bandas destruídas pela luz ambiente, cujo aumento da corrente para valores permanentemente mais altos começa pouco antes do pico observado nas medidas sem luz. Este efeito pode corresponder ao segundo nível de ionização das vacâncias de oxigênio no SnO_2 (SAMSON et al., 2003; WANG et al., 2021), pois as vacâncias podem ser excitadas pelas luzes da sala e não retornar à orientação original. Por outro lado, para polarização negativa não se verifica influência da magnitude da polarização. Todos os valores calculados de E_a , plotados na Figura 6.23, são muito menores do que o valor calculado a partir do gráfico de Arrhenius da Figura 6.26 a partir de dados de Corrente x Temperatura (847 meV), que mostra um processo distinto de polarização e reorientação dipolar através da interface de heteroestrutura.

A Figura 6.24 representa a situação em que a polarização das camadas é invertida, com a camada de GaAs polarizada negativamente, enquanto a camada de SnO_2 recebe potencial positivo. Corresponde aos resultados de -15 V e -20 V na Figura 6.12, onde as bandas de CDTE são positivas. A ação do campo elétrico neste caso cria uma tendência para que as cargas positivas (neste caso Vo^+) na camada de SnO_2 se afastem da região de contato, e os íons negativos (Er^-) se alinhem para cima. Além disso, cria condições para que vacâncias de oxigênio (Vo^+) da região da interface SnO_2 atraiam elétrons livres da camada de GaAs, onde apresentam maior mobilidade, para a mesma região interfacial. Portanto, os dipolos neste caso são um pouco diferentes do caso de polarização reversa. O maior valor de corrente para polarização com $V_p = +20$ V provavelmente está relacionado à maior concentração de diferentes tipos de dipolos, ou à barreira de ativação entre os estados polarizado e randômico. Para a tensão elétrica V_p de -20 V, é possível verificar um valor menor do pico principal de CDTE, aproximadamente 57 % menor que o pico da corrente para a polarização $V_p = +20$ V, conforme mostrado na Figura 6.24. Como pode ser visto na Figura 6.24, invertendo os polos positivo e negativo da fonte de tensão elétrica, conseqüentemente a direção do campo elétrico dentro da heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :Er, as posições relativas das cargas positivas e negativas dentro de cada camada da heteroestrutura é alterada, e distintas possibilidades de formação de dipolos

são observadas em cada caso. As curvas de CDTE da Figura 6.12 certamente estão relacionadas à quantidade de dipolos/cm³, formados por cargas positivas e negativas orientadas pelo campo elétrico durante o processo de CDTE. Com o polo negativo da fonte de tensão elétrica conectado à camada SnO₂:Er, há uma maior concentração de dipolos orientados formados por íons localizados na estrutura, o que resulta em um maior valor de corrente para a tensão elétrica de polarização V_p de +20 V. Além disso, a densidade de carga total se reorganiza durante um processo clássico de relaxação de dipolo por ativação térmica.

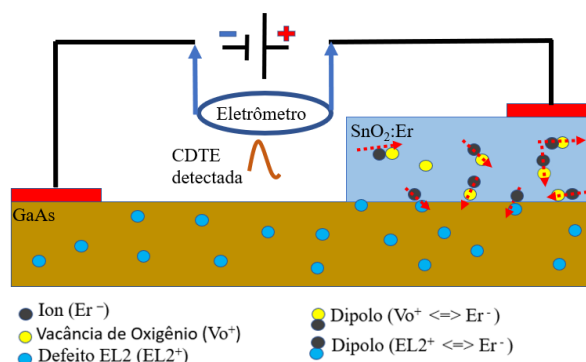
Figura 6.24 – Orientação dipolar na heteroestrutura GaAs/SnO₂:Er para polarização negativa do substrato de GaAs, mostrando uma menor concentração de dipolos na região interfacial da amostra.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A imagem que representa a banda de CDTE registrada durante a elevação da temperatura, para a tensão elétrica de polarização direta (positivo no SnO₂) é semelhante à Figura 6.21, com a diferença de que representa uma banda de CDTE positiva, e corresponde a uma menor quantidade de reorientação dos dipolos, principalmente na interface, pois nesta região é onde ocorre a concentração de partículas dos dois materiais que constituem a heteroestrutura e depende de qual camada está com o polo positivo da fonte e qual está com o polo negativo, o que justifica o valor mais baixo da principal banda de CDTE neste caso. Esta situação é apresentada na Figura 6.25.

Figura 6.25 – Diagrama representando a origem da corrente, pico de CDTE, agora com polarização direta, ilustrando o pico de CDTE positivo, contrastando com a representação da Figura 6.21, onde ele é negativo.



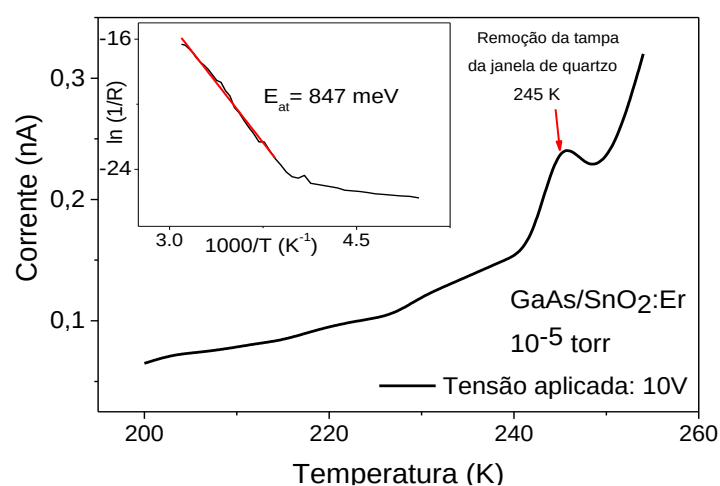
Fonte: Elaborada pelo autor.

6.5. Caracterização da heteroestrutura através de medidas de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) (HET1)

A Figura 6.26 representa uma curva da corrente em função da temperatura para uma tensão elétrica aplicada fixa de 10 V, onde a tensão elétrica aplicada e a coleta de dados de corrente são tomadas simultaneamente. O detalhe na Figura 6.26 é um gráfico de Arrhenius para obter a energia de ativação do nível ionizado próximo à temperatura ambiente. A Figura 6.27 é uma curva de corrente-tensão à temperatura ambiente, que mostra um comportamento semelhante ao de um diodo, principalmente na medida com a temperatura de 295 K, mas que é nitidamente diferente da medida feita com temperatura de 200 K, ou seja, a captura de carga a baixa temperatura modifica o comportamento da interface SnO₂/GaAs, o que está em bom acordo com a hipótese de que os defeitos dipolares sejam polarizados de forma diferente, dependendo do sentido da polarização, e que a interface tem papel fundamental nessa polarização. O efeito da luz ambiente pode ser visto na Figuras 6.26, onde a corrente é medida a uma tensão elétrica fixa de 10 V, e a luz ambiente pode entrar na amostra a uma certa temperatura (245 K). É importante notar que, no caso desta figura, não se trata de uma medida de CDTE, onde a fonte de tensão elétrica é retirada para coletar os dados de corrente, ou seja, a fonte de tensão

elétrica e o eletrômetro são conectados nos mesmos terminais. Neste caso, fonte de tensão e eletrômetro são conectados em série com a amostra. O valor para a energia de ativação obtido é de 847 meV, que é muito alto para ser associado a algum nível de defeito intrabandgap desses dois materiais, mas pode ser associado à barreira de potencial interfacial. Wang e Ledge (1978) obtiveram um valor da ordem de 400 mV para a tensão elétrica de limiar em um diodo n-n GaAs/SnO₂. É importante ressaltar que eles observaram que a luz incidente altera radicalmente as características de corrente-tensão da curva do diodo.

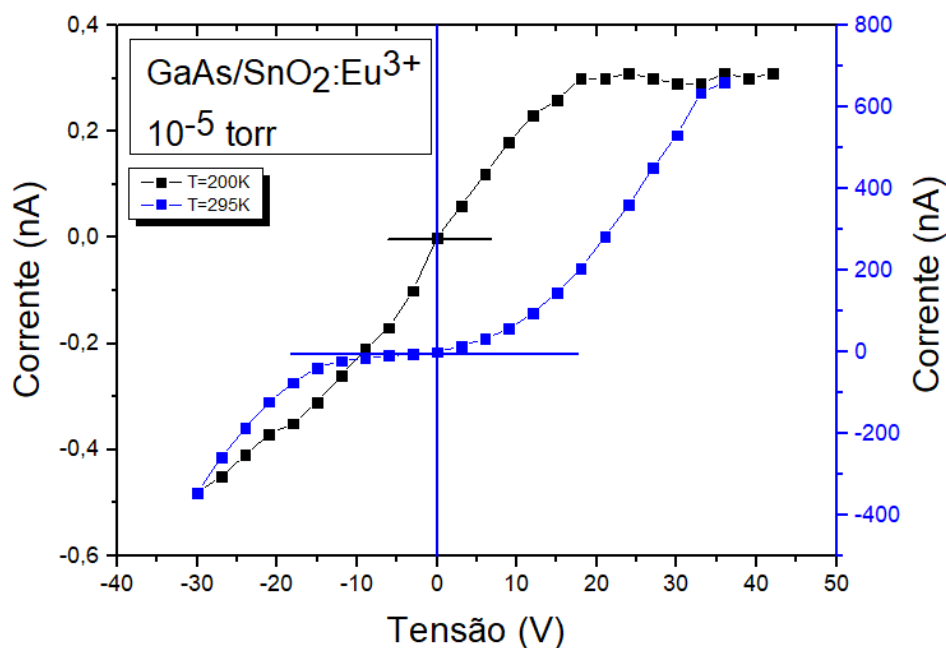
Figura 6.26 – Corrente em função da temperatura para um valor fixo de polarização aplicado de 10 V. Detalhe: Plote de Arrhenius para obter a energia de ativação próximo à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como poderá ser visto no detalhe da Figura 6.28, que é um diagrama esquemático da amostra para estas medidas, bem como para as medidas subsequentes de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) desta seção e subseções, o eletrômetro é colocado em série com a fonte de tensão elétrica e a amostra de GaAs/SnO₂, da maneira convencional, diferentemente das medidas de CDTE.

Figura 6.27 – Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) para a amostra tipo HET1 de 200 K e 295 K, sob vácuo de 10^{-5} torr, sem luz.

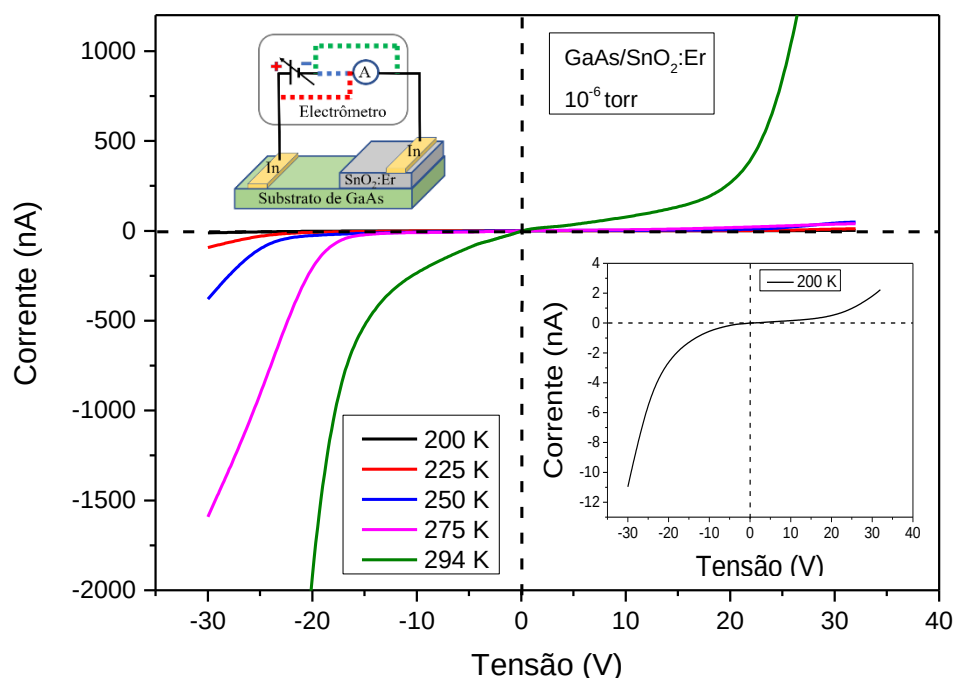


Fonte: Elaborada pelo autor.

6.5.1. Efeito da polarização e temperatura no comportamento da interface GaAs/SnO₂

A Figura 6.28 é uma curva de corrente em função da tensão elétrica em várias temperaturas, no escuro, o que mostra um comportamento semelhante ao de um diodo. O detalhe inferior é uma ampliação da medida a 200 K, a fim de exibir uma melhor visualização. O detalhe superior é o diagrama da amostra e a configuração da medida.

Figura 6.28 – Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) em diversas temperaturas. Detalhe inferior: Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) à 200 K para facilitar a visualização. Detalhe superior: Diagrama do esquema de montagem dos equipamentos na amostra para polarização (verde), medidas de ($i \times V$) (azul) e CDTE (vermelho).



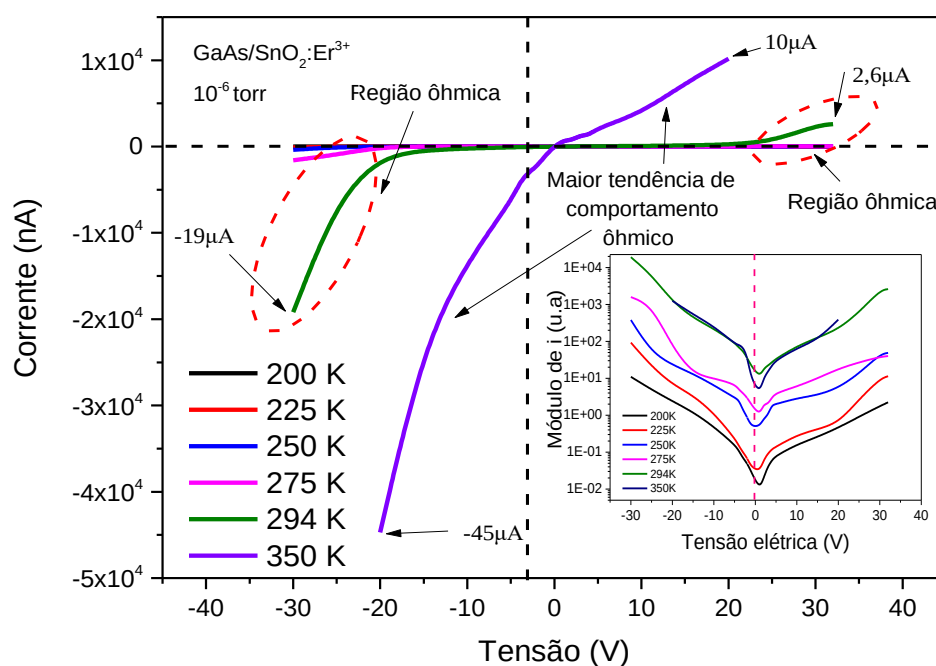
Fonte: Elaborada pelo autor.

As características de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) da Figura 6.28 mostram a assimetria do transporte elétrico através da barreira de potencial da interface e a dependência da temperatura. Considerando que o comportamento retificador está associado ao quadrante do gráfico onde Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) é positivo, o que significa a camada de GaAs com polarização positiva (reversa), fica claro que o transporte elétrico é mais difícil no sentido da camada de GaAs para a camada de SnO₂, enquanto o transporte da camada SnO₂ para a camada GaAs ocorre após alguma tensão limite, sendo praticamente zero à temperatura ambiente (294 K) e aumenta quando a temperatura diminui. Isto é bastante consistente com a forma do diagrama de estrutura de banda do dispositivo, conforme esboçado na Figura 3.6 (b), que mostra assimetria no diagrama de bandas de energia na interface devido à junção dos dois materiais. Além disso, também é consistente com uma imagem de dipolos de interface levando a bandas

de CDTE distintas, as quais apresentam assimetria dependendo da direção de polarização, como visto nas Figuras 6.12 e 6.13.

A Figura 6.29 traz uma comparação entre as medidas de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada realizadas em 6 temperaturas diferentes.

Figura 6.29 – Comparação entre as medidas de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada realizadas em 6 temperaturas diferentes, sendo elas, 200 K, 225 K, 250 K, 275 K, 294 K e 350 K. Detalhe: Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) em escala logarítmica para facilitar a visualização e separação das curvas, semelhante à literatura (GÖKCEN et al., 2011; TURUT et al., 2020).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram realizadas medidas nas temperaturas de 200 K, 225 K, 250 K, 275 K, 294 K e 350 K, destacando que para esta última temperatura a tensão elétrica foi variada apenas entre -20 V e +20 V e não entre -30 V e +30 V, como nas cinco anteriores. Isso foi feito por uma questão de segurança da amostra, evitando a combinação de alta temperatura e alta corrente (alta para este tipo de heteroestrutura), o que poderia danificá-la. Através destes resultados, é possível observar que o comportamento da curva Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) da amostra se manteve no formato característico para uma junção

entre materiais semicondutores com desacoplamento entre bandas de energia, até a medida com temperatura de 294 K, sendo que os valores de corrente elétrica, tanto negativos, quanto positivos foram gradativamente se elevando à medida que a temperatura foi sendo elevada, atingindo aproximadamente $-19 \mu\text{A}$ com tensão elétrica de -30 V aplicada e aproximadamente $2,6 \mu\text{A}$ com tensão elétrica de 30 V aplicada sobre seus terminais. Nota-se que em todas as temperaturas, a assimetria da curva é evidente, mesmo para temperaturas mais altas. Este comportamento de heteroestruturas que possuem SnO_2 as tornam de grande interesse, pois tem alto potencial em aplicações tais como eletrodos condutores transparentes, catalisadores, varistores, sensor de gás, equipamentos eletro-ópticos, tais como dispositivos emissores de luz (*LED*), detectores eletrônicos de luz, *Lasers*, matrizes de células solares (NERA, 1998; ALSHAMMARI et al., 2017), baterias VDRs (*Voltage-Dependent Resistors*), *SBDs* (*Schottky barrier diodes*) e células fotovoltaicas (GÖKCEN et al., 2011; BUENO et al., 2018; TURUT et al., 2020; PITCHER et al., 2003).

Observando a curva da medida com temperatura de 350 K, onde as correntes chegaram a valores de aproximadamente $10 \mu\text{A}$ quando a tensão foi de 20 V e $-45 \mu\text{A}$ para -20 V , fica claro que este comportamento descrito acima não se repetiu de maneira tão evidente, ou seja, os valores de corrente elétrica em função da temperatura, ainda que também tenham tido seus valores distribuídos com a mesma tendência, corrente negativa e corrente positiva, de acordo com a tensão elétrica aplicada, não refletiu o comportamento típico de junção entre dois materiais semicondutores com desacoplamento entre bandas de energia, tendo como resultado, uma maior aproximação de um com comportamento ôhmico, ou melhor, da região ôhmica de um dispositivo semicondutor (GÖKCEN et al., 2011). Quando é analisada a forma da curva obtida para esta temperatura, principalmente para tensões positivas, é possível estimar o valor da resistência elétrica da heteroestrutura para esta situação, ficando em torno de $2 \text{ M}\Omega$. Se traçarmos a reta média da porção negativa das medidas de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) para esta temperatura e fizermos a mesma estimativa da resistência elétrica, chegamos em um valor aproximado de $0,45 \text{ M}\Omega$, mostrando mais uma vez a assimetria da curva, deixando claro que os defeitos presentes na heteroestrutura respondem de maneira distinta para variação de temperatura concomitante à variação do sentido de polarização aos terminais da amostra. As características de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) de um dispositivo VDR são semelhantes às de barreira de diodos e favorecem também

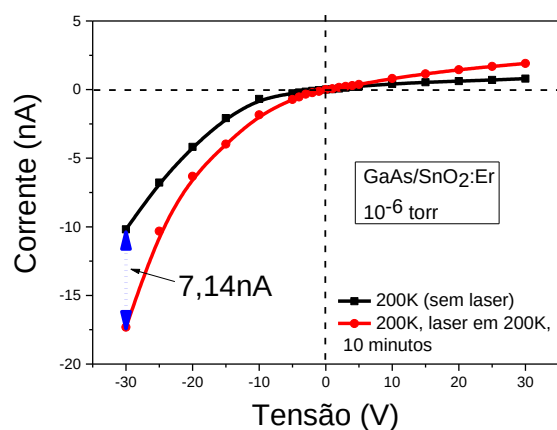
aplicações como dispositivos protetores de surtos de tensão elétrica (comercialmente chamados de “Protetor de surto”) (BUENO et al., 2018).

6.5.2. Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) sob incidência de luz

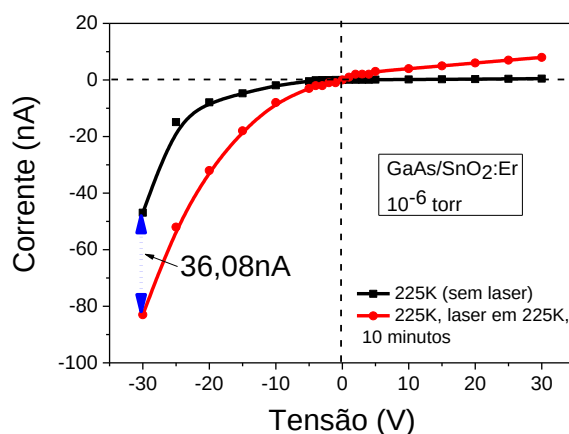
A sequência de medidas mostradas nas Figuras 6.30 (a), (b), (c), (d) e (e) representam resultados de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) realizadas nas temperaturas de 200 K, 225 K, 250 K e 275 K, bem como as diferenças em nanoAmperes e percentuais entre os valores máximos obtidos sob polarização direta ou positiva (polo positivo no SnO_2 e negativo no GaAs) das medidas com e sem efeito de radiação luminosa. É possível verificar que para as quatro temperaturas utilizadas, a corrente elétrica possui valores mais elevados quando as medidas são feitas com o *Laser* incidindo já no início da medida, quando a tensão elétrica está em -30 V (polarização direta). Esta diferença vai diminuindo gradativamente conforme a tensão vai se aproximando de zero, até que a tensão passe para valores positivos (polarização reversa), e então a tendência se mantém, ou seja, correntes ligeiramente maiores para medidas com o *Laser*. Situação que pode ser vista pelos quatro gráficos, mostrando esta diferença na tensão de -30 V nas quatro temperaturas utilizadas. Através destes gráficos, ficou evidente a influência de luz, além da temperatura e tensão elétrica de polarização, sobre os valores de corrente elétrica, tanto em seus valores absolutos, quanto em relação à diferença entre os valores com *Laser* e sem *Laser*, pois ambos foram aumentando. Verificou-se que a diferença entre estas medidas para a tensão de -30 V foi de 7,14 nA, 36,08 nA, 49,44 nA e 103 nA, para 200 K, 225 K, 250 K e 275 K respectivamente, ou seja, quanto maior a temperatura, maior é a diferença entre os valores absolutos de corrente elétrica medidos no procedimento sem luz, quando comparado ao procedimento adicionado a ação luminosa. Entretanto, é possível verificar que em termos percentuais esta tendência se mantém até 250 K, sendo que em 275 K, apesar da diferença aumentar para 103 nA, percentualmente, houve um acréscimo de apenas 31,50 % do valor medido com luz em relação ao valor obtido sem luz (em 250 K foi de 91,36 %). Isso mostra que o efeito da luz é muito mais efetivo (sentido) em baixas temperaturas, provocando maior impacto sobre a concentração de elétrons livres, ao passo que em temperaturas mais altas, além do efeito da luz monocromática, o próprio efeito térmico sobre estas partículas já induz maiores correntes

elétricas, ou seja, a excitação total dos portadores de carga tem contribuição do efeito térmico e do efeito da luz, fazendo esta diferença entre medida com luz e sem luz ser percentualmente menor em relação às medidas em temperaturas mais baixas, conforme pode ser visto na Figura 6.30 (e).

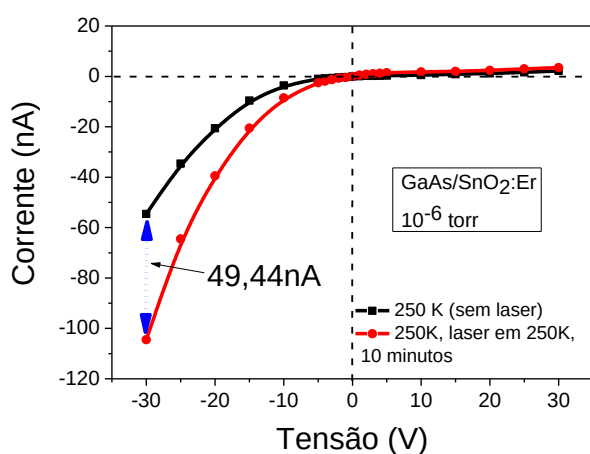
Figura 6.30 – (a) ($i \times V$) na temperatura de 200 K, (b) ($i \times V$) na temperatura de 225 K, (c) ($i \times V$) na temperatura de 250 K, (d) ($i \times V$) na temperatura de 275 K, (e) Diferença entre os valores máximos de corrente em nA. Detalhe: Diferença relativa (%) entre esses valores.



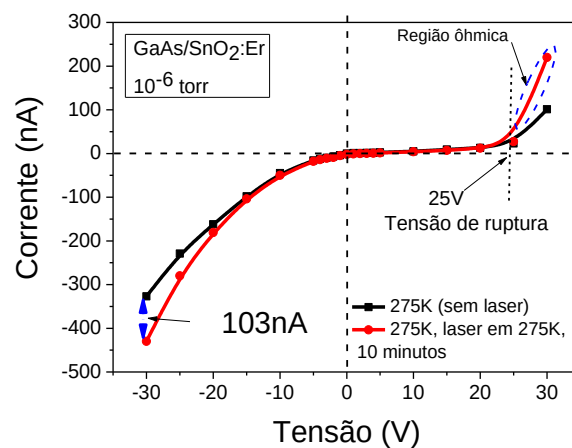
(a)



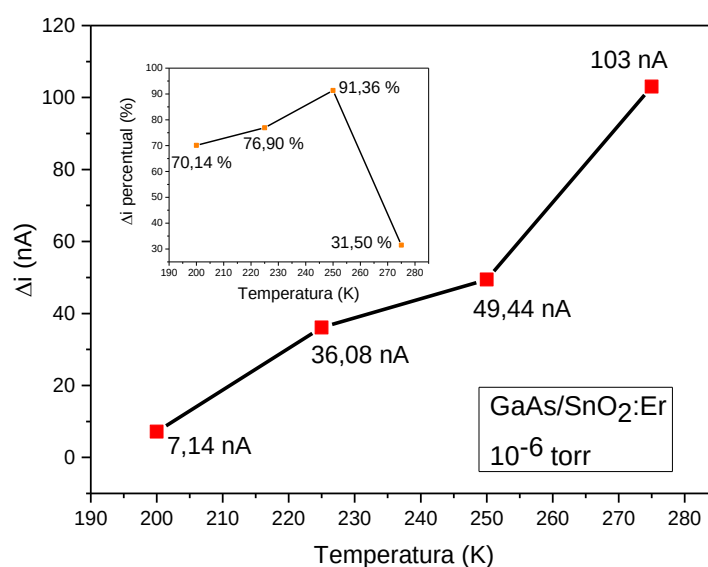
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Elaborada pelo autor.

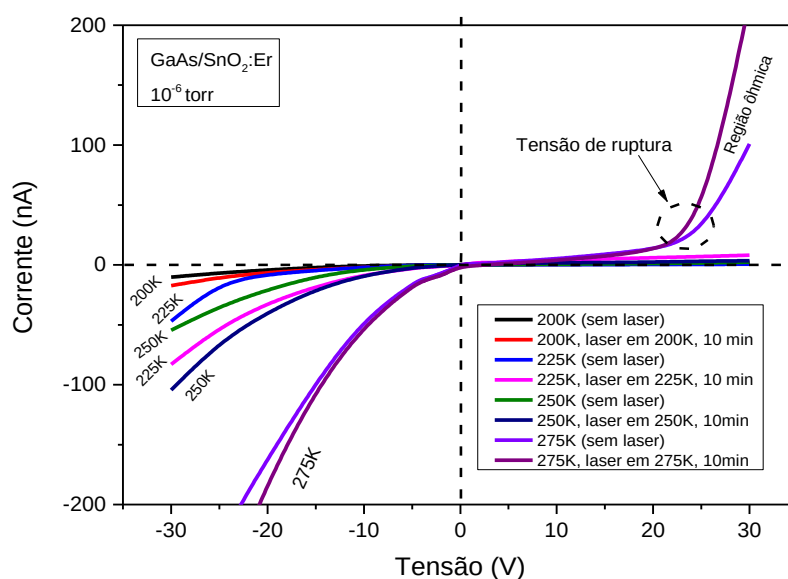
Os resultados mostrados na figura 6.30 atestam que a combinação de temperatura e incidência de *Laser* de He-Cd modificam o comportamento da curva característica da amostra, sendo que a curva obtida neste trabalho é bastante semelhante à de dispositivos semicondutores bem conhecidos e disponíveis na literatura, como por exemplo, Diodos Schottky que usam GaAs tipo-n ou SnO₂ em sua composição (TURUT et al., 2020; PITCHER et al., 2003). Para as medidas em temperaturas até 250 K, as mudanças são bem mais evidentes nos valores da corrente direta, tendo acréscimos provocados tanto pelo aumento da temperatura, quanto por incidência da luz. Até esta temperatura, a região de corrente de fuga, fica relativamente estável, sendo que praticamente não ocorre a corrente reversa, ou seja, até esta temperatura, não ocorre efeito similar a ruptura da junção, não havendo efeito similar ao de uma possível corrente devido ao efeito avalanche como as que podem ser observadas em uma barreira Schottky (junção metal-semicondutor), porém neste trabalho são dois semicondutores tipo-n acoplados que formam uma heteroestrutura.

Situação diferente às temperaturas anteriores, na medida com temperatura de 275 K é possível verificar, além de valores bem mais altos de corrente elétrica no lado direto, há também um acréscimo de corrente no lado reverso, ou seja, é possível observar que se

atinge a tensão elétrica de ruptura em aproximadamente 25 V, a partir daí a corrente aumenta rapidamente, caracterizando uma típica corrente de efeito avalanche observável em diodos metal-semicondutor.

A Figura 6.31 traz a comparação de uma série de 8 medidas realizadas em temperaturas diferentes, com e sem incidência de luz do *Laser* de He-Cd, e é possível verificar variações nas curvas. Vale destacar que as curvas das temperaturas de 225 K e 250 K se intercalam, o que não ocorreu com as temperaturas de 200 K e 275 K.

Figura 6.31 – Medidas de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$), ilustrando a série de 8 medidas feitas de modo diferente, para facilitar a comparação e visualização dos resultados obtidos.



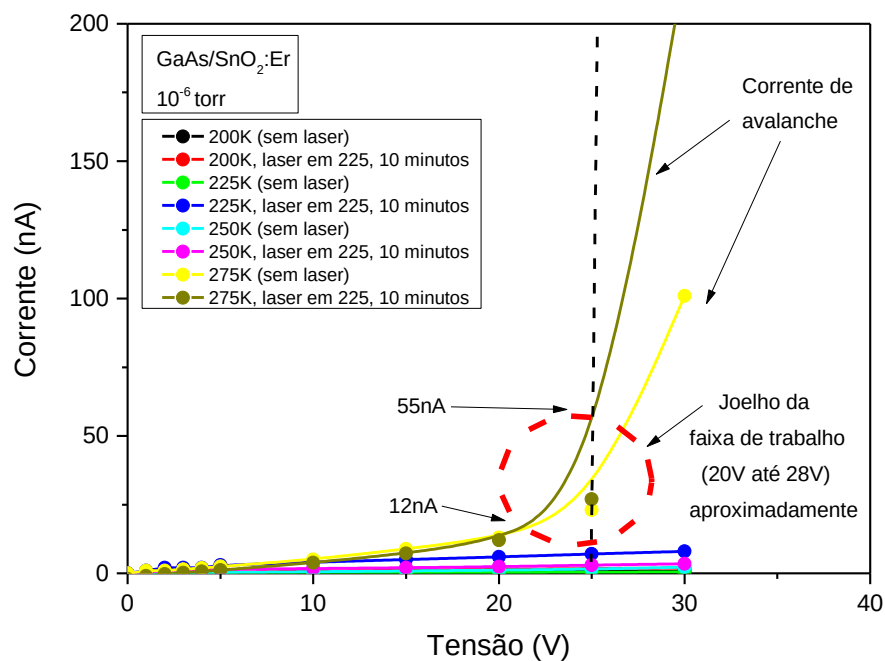
Fonte: Elaborada pelo autor.

Olhando para as curvas da figura 6.31, observa-se que os valores de corrente elétrica para a temperatura de 225 K com incidência do *Laser* superaram os valores da curva com temperatura de 250 K sem *Laser*, mostrando que a incidência do *Laser*, neste caso, mesmo em temperatura mais baixa, provoca maior excitação de portadores de carga na heteroestrutura. Outro dado interessante destas medidas foi o fato de que na medida com temperatura de 275 K a tensão elétrica de ruptura para a polarização reversa foi atingida em aproximadamente 25 V. Este valor de tensão elétrica se enquadra em uma

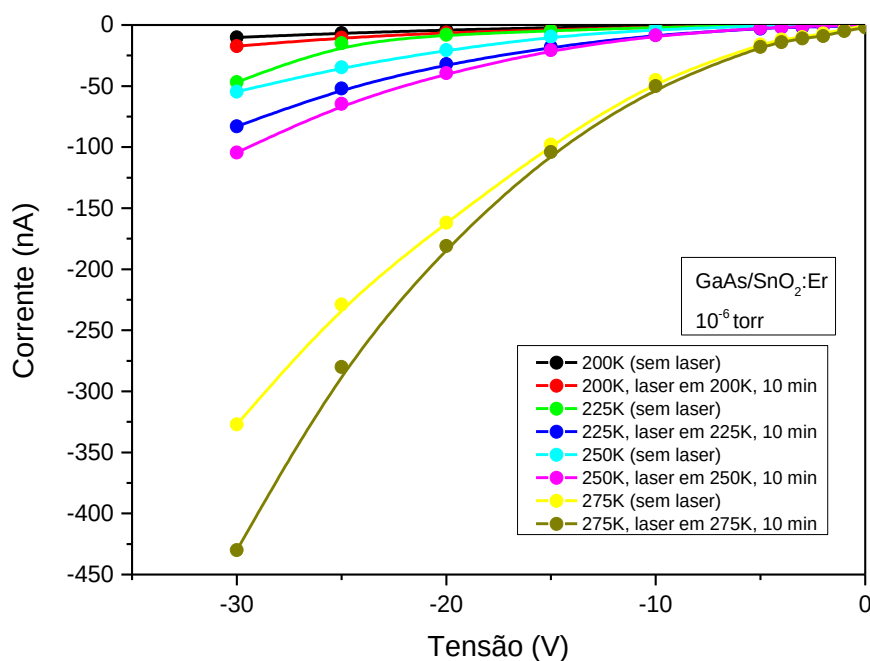
faixa de trabalho de uma minoria de dispositivos que atuam sem a necessidade resistores para limitar a tensão sobre o componente, seja com polarização direta ou reversa, já que a grande maioria opera com tensões entre -10 V e 10 V sem circuitos adicionais (SZE; NG, 2007; SZE, 2002; GÖKCEN et al., 2011; TURUT et al., 2020).

As Figuras 6.32 (a) e 6.32 (b) mostram as curvas de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$) de maneira separada, na polarização reversa e direta, respectivamente.

Figura 6.32 – Medidas de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$). (a) Polarização reversa, destacando a região de trabalho e (b) Polarização direta, que não apresenta o mesmo comportamento.



(a)



(b)

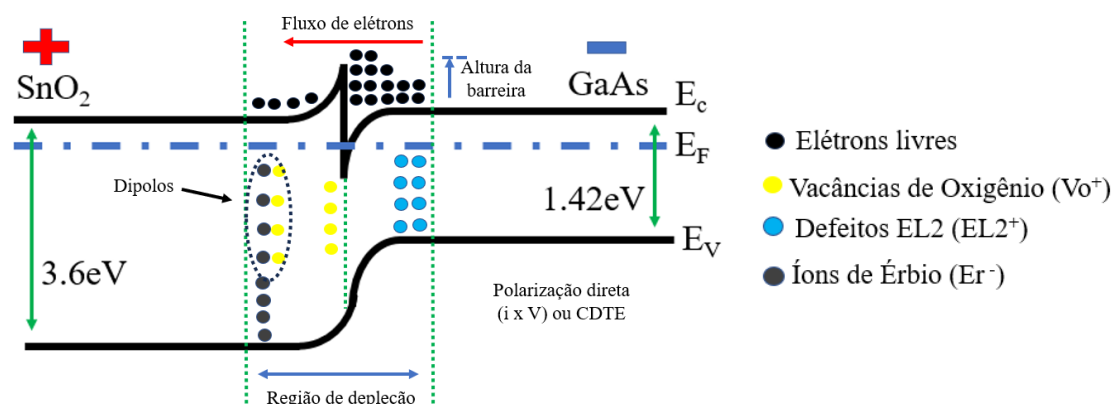
Fonte: Elaborada pelo autor.

Através da Figura 6.32 (a), verifica-se o comportamento típico de dispositivos semicondutores do tipo LEDs e Diodos, pois nesta heteroestrutura, com polarização reversa, ficou bem evidente o caráter retificador da junção, tendo uma faixa de trabalho que varia de 20 V até 28 V aproximadamente, com corrente elétrica indo de 12 nA até 55 nA aproximadamente. Este comportamento, claramente, não é observado com a polarização direta. Estas características destacadas na Figura 6.32 (a) podem contribuir para um tipo de aplicação desta heteroestrutura em funções como a ilustrada na Figura A 1, do apêndice A.

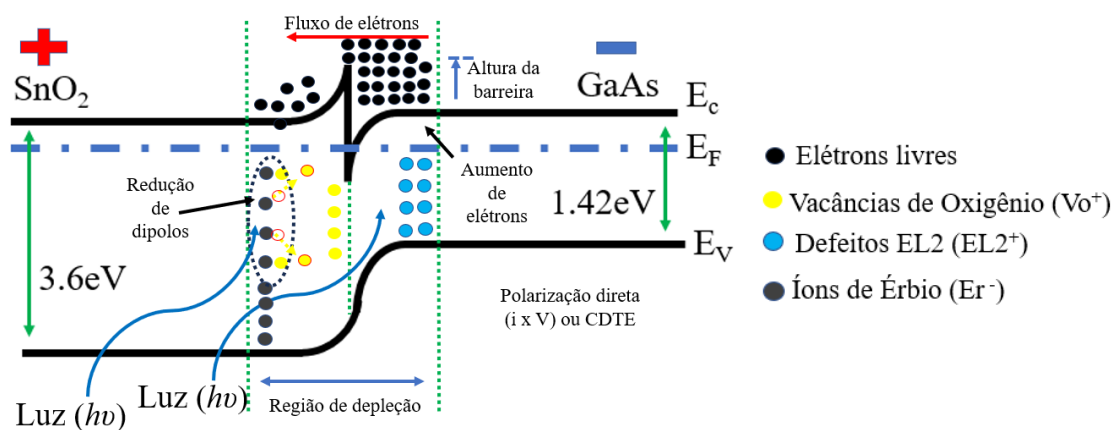
Na sequência, a Figura 6.33 ilustra o comportamento obtido nas medidas da seção 6.4 para facilitar o entendimento e compara com as medidas de CDTE da seção 6.3, ou seja, o motivo pelo qual a mesma polarização direta, que tem corrente elétrica maior na medida de Corrente x Tensão elétrica ($i \times V$), proporciona bandas de CDTE menores. Resumidamente, a figura 6.33 (a) mostra o diagrama de bandas de energia na interface com polarização direta (camada de GaAs com polarização negativa), a figura 6.33 (b) é o mesmo diagrama sob excitação de luz monocromática. A figura 6.33 (c) mostra o diagrama de bandas de energia na interface com polarização reversa (camada de GaAs

com polarização positiva), e a figura 6.33 (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 ($i \times V$) é menor na polarização reversa.

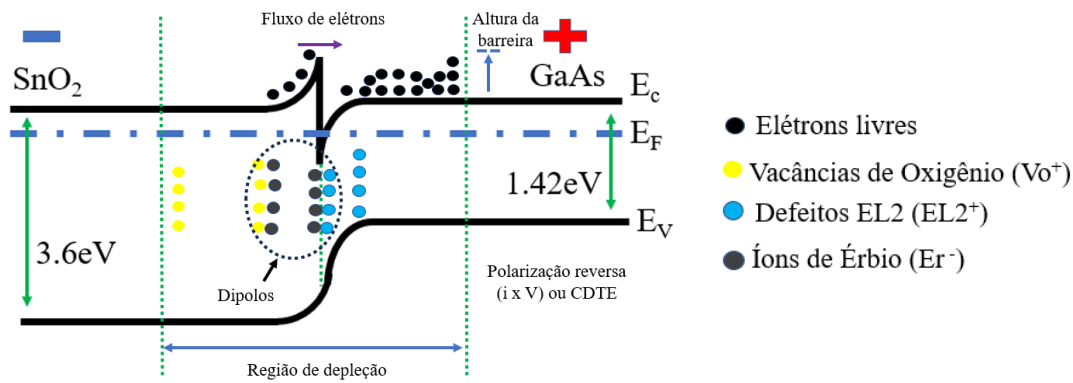
Figura 6.33 – Representação do diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO₂ e GaAs na interface e os portadores que geram corrente elétrica, bem como formação de dipolos. (a) Polarização direta. (b) Polarização direta com luz monocromática (*Laser* ou *LED*). (c) Polarização reversa. (d) Polarização reversa com luz monocromática (*Laser* ou *LED*).



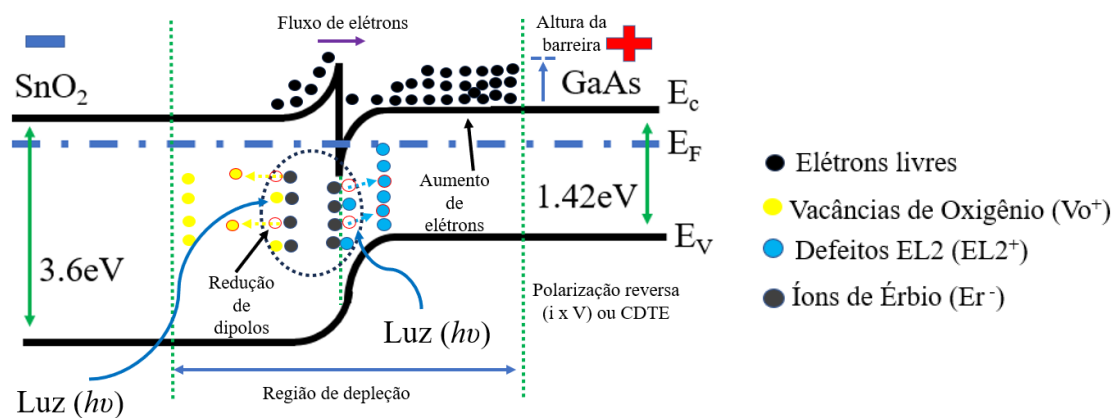
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando se observa as Figura 6.33 (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 “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 ”. Corroborar 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 (MORAIS et al., 2005; MACHADO et al., 2019; MORAIS; SCALVI, 2007a), 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 (SZE; NG, 2007), favorecendo o fluxo de elétrons do GaAs para o SnO₂, 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 ($i \times V$), o mesmo não se pode dizer sobre a formação dipolar, pois pelas Figuras 6.33 (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 6.33 (b) mostra a mesma situação da Figura 6.33 (a), mas com a incidência de Luz sobre a heteroestrutura, que aumenta a concentração de elétrons na banda de condução conforme foi ilustrado na Figura 6.19, 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, que também pode ser vista na Figura 6.19.

Situação oposta pode ser vista nas Figuras 6.33 (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 6.33 (a) e (b), dificultando o fluxo de elétrons entre as camadas, que neste caso, é do SnO₂ 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 $i \times V$, ou seja, fazendo uma analogia com dispositivos comerciais, seria o quadrante, no gráfico $i \times V$ conhecido como região de corte, sem corrente elétrica ou muito baixa, fazendo o papel retificador do componente eletrônico.

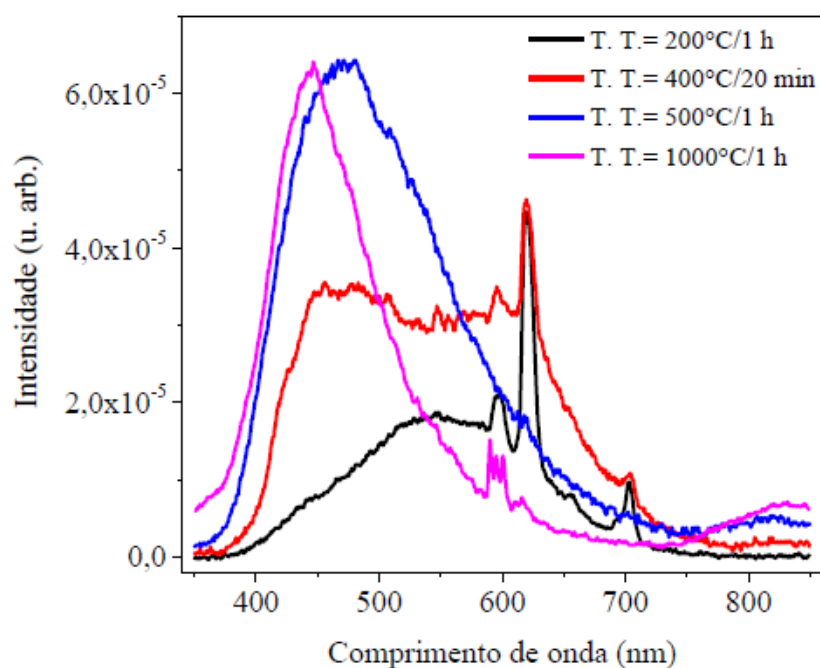
Já para a formação dipolar, esta polarização atua como fator facilitador, pois favorece a concentração das partículas que constituem os dipolos, estando mais próximas à interface, bem como, umas das outras, ou seja, íons de Érbio (Er⁻), Vacâncias de Oxigênio (Vo⁺) e defeitos EL2⁺. Com relação ao efeito da luz, ilustrado na Figura 6.33 (d), pode-se dizer que é muito semelhante ao mostrado na Figura 6.33 (b), ou seja, ainda que a corrente elétrica tenha magnitudes menores neste caso de polarização reversa, a luz

provoca aumento da corrente na curva $i \times V$ 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, como discutido na seção 6.3.

6.6. Caracterização Óptica da amostra HET2

Na Figura 6.34 são mostrados espectros de fotoluminescência (PL) de amostras de heteroestruturas GaAs/SnO₂:2%Eu. Nessa figura, a emissão de Eu³⁺ é evidente em amostras de heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu, ao contrário do que acontece quando os filmes de SnO₂ são depositados diretamente sobre substrato de vidro e não de GaAs, ou seja, as transições de Eu³⁺ ficavam ausentes do espectro de PL.

Figura 6.34 – Espectro de fotoluminescência da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamentos térmicos de 200 °C/1 h e 400 °C/20 min, e dos filmes de SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 500 °C/1 h e 1000 °C/1 h. Excitação de 350 nm (3,54 eV) do *Laser Kr+*.



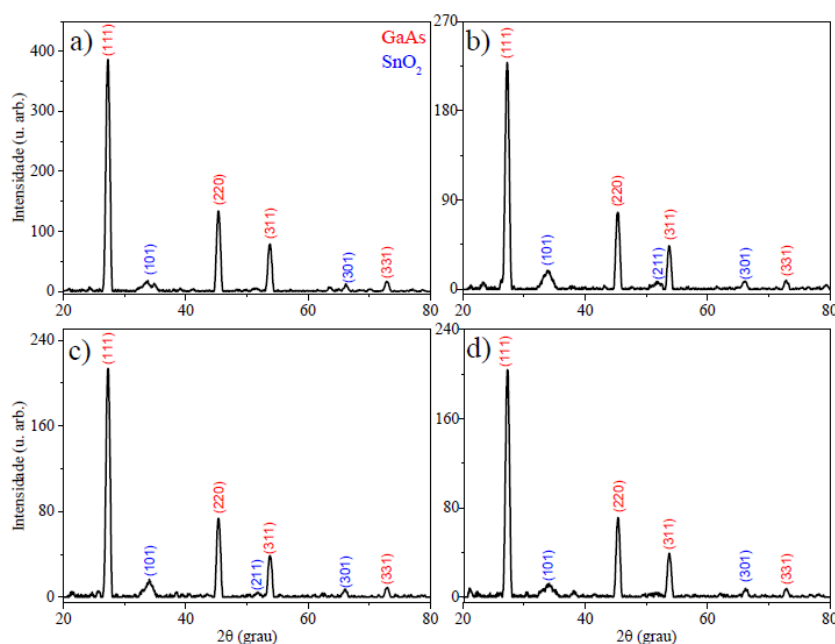
As amostras da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu foram tratadas a 200 °C/1 h e 400 °C/20 min, além de filmes finos de SnO₂:2%Eu, tratado a 500 °C/1 h e 1000 °C/1 h (substrato de quartzo). A excitação foi feita através da linha de 350 nm (3,54 eV) do *Laser Kr⁺*. Os espectros de fotoluminescência (PL) das amostras da heteroestrutura mostrados na Figura 6.34, 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 da amostra com tratamento térmico de 200 °C por 1 hora mais na região do verde (550 nm), enquanto o pico da amostra com tratamento de 400 °C por 20 minutos é mais deslocado para a região do azul (470 nm). 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 Eu³⁺ nas duas heteroestruturas: ⁵D₀→⁷F₁ (em torno de 596 nm), ⁵D₀→⁷F₂ (em torno de 618 nm) e ⁵D₀→⁷F₄ (em torno de 704 nm) (BUENO et al., 2015). É muito provável que estas alterações no espectro de PL em função da variação de temperatura estejam relacionadas, ou pelo menos uma parte delas, à defeitos dipolares presentes na heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu, e que estes mesmos defeitos são os responsáveis pelas curvas de CDTE obtidas na Figura 6.38. Assim, uma proposta para um trabalho futuro é realizar a fotoluminescência juntamente com a polarização da amostra, radioluminescência e termoluminescência espectral, buscando maiores subsídios para contribuir com a comunidade científica no melhor entendimento de dispositivos optoeletrônicos baseados neste tipo de heteroestrutura, abrindo novas perspectivas e pesquisas úteis em conjunção com os resultados já obtidos neste trabalho.

A mudança na forma destas bandas de PL para diferentes tratamentos térmicos pode estar relacionada ao tamanho do cristalito, se o cristalito diminui, a energia de *bandgap* fica maior, assim, uma maior desordem nas proximidades dos defeitos, cria maior distribuição dos níveis intrabandgap dos defeitos (BUENO et al., 2020). Portanto, a distribuição mais ampla dos níveis de energia em torno dos defeitos, tanto vacâncias de oxigênio (Vo⁺), quanto íons de európio (Eu⁺) leva para diferentes valores de energia de transição, o que certamente influencia os valores de energia de ativação e tempo de relaxação dos possíveis dipolos formados por defeitos que estão presentes nesta região, e consequentemente, influenciam nas bandas de CDTE com tensões de polarização diferentes observadas na Figura 6.38.

6.7. Caracterização estrutural e morfológica (HET2)

Medidas de caracterização estrutural e morfológica nestes filmes e heteroestruturas do tipo 2 foram realizadas pelo grupo de pesquisa (BUENO, 2019) nos últimos anos nas amostras utilizadas neste trabalho para as medidas de CDTE (estudo principal deste trabalho). Na Figura 6.35, estão mostrados difratogramas de raios-X de heteroestruturas do tipo HET2 com tratamento térmico de 200 °C/1h, e composição variável da dopagem com Eu: GaAs/SnO₂:0,05%Eu (6.22a), GaAs/SnO₂:0,1%Eu (6.22b) e GaAs/SnO₂:2%Eu (6.22c e 6.22d) estando em conformidade com a ficha cristalográfica JCPDS 41-1445 (SnO₂, sistema tetragonal, estrutura rutilo na fase cassiterita). O mesmo ocorre com os filmes de GaAs depositados, que estão em conformidade com a ficha cristalográfica JCPDS 32-0389 (GaAs, sistema cúbico). É importante lembrar aqui que no caso da amostra HET2, o filme de GaAs foi depositado por evaporação resistiva ao contrário da amostra HET1 onde ele é um substrato comercial com propriedade semi isolante (não intencionalmente dopado).

Figura 6.35 – Difratograma de raios-X das heteroestruturas do tipo HET2. Planos cristalinos referentes às fichas cristalográficas JCPDS 32-0389 (GaAs, sistema cúbico) e JCPDS 41-1445 (SnO₂, sistema tetragonal, estrutura rutilo) são identificados. (a) GaAs/SnO₂:0,05%Eu, (b) GaAs/SnO₂:0,1%Eu, (c) e (d) GaAs/SnO₂:2%Eu. (a), (b) e (c) TT de 200 °C/1h, (d) TT de 400 °C/20min.

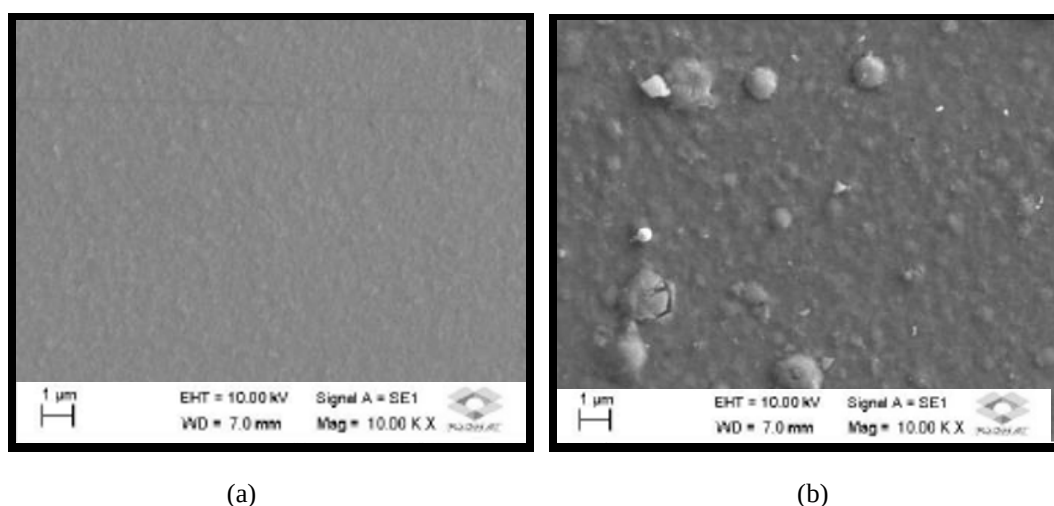


Fonte: Bueno, 2019.

Através das Figuras 6.34 (a) e (d) foram identificados quatro picos característicos de GaAs e dois picos de SnO_2 , já Figuras 6.34 (b) e (c), pode-se identificar quatro picos característicos de GaAs, além de três picos característicos do SnO_2 . De acordo com as Figuras 6.34 (c) com tratamento térmico de 200 °C por 1 hora e (d) com tratamento térmico de 400 °C por 20 minutos, em relação aos picos característicos de SnO_2 , verifica-se que a largura dos picos de difração diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico, ocasionando um aumento no tamanho dos cristalitos, enquanto que em relação ao pico de GaAs, o valor continuou praticamente o mesmo para as duas temperaturas de tratamento térmico. Isso sugere que o tratamento deve estar influenciando a cristalização da camada mais externa, de SnO_2 , e blindando a camada de GaAs, que é mais profunda, e fica praticamente inalterada.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :2%Eu tratadas a 200 °C/1h e 400 °C/20min, feitas por colaboradores do grupo do Laboratório fenômenos eletro-ópticos para analisar a configuração do filme fino de GaAs e de SnO_2 , bem como da heteroestrutura formada, confirmaram a boa qualidade das heteroestruturas utilizadas (BUENO, 2019). Estas imagens podem ser vistas na Figura 6.36 (a) e (b). A micrografia da superfície do filme SnO_2 :2%Eu da Figura 6.36 (a) mostra uma superfície mais uniforme quando comparada às micrografias da heteroestrutura da Figura 6.36 (b).

Figura 6.36 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (magnitude 10.000 vezes) de: (a) amostras de SnO_2 :2%Eu e (c) GaAs/ SnO_2 :2%Eu tratada a 150 °C/1 h.

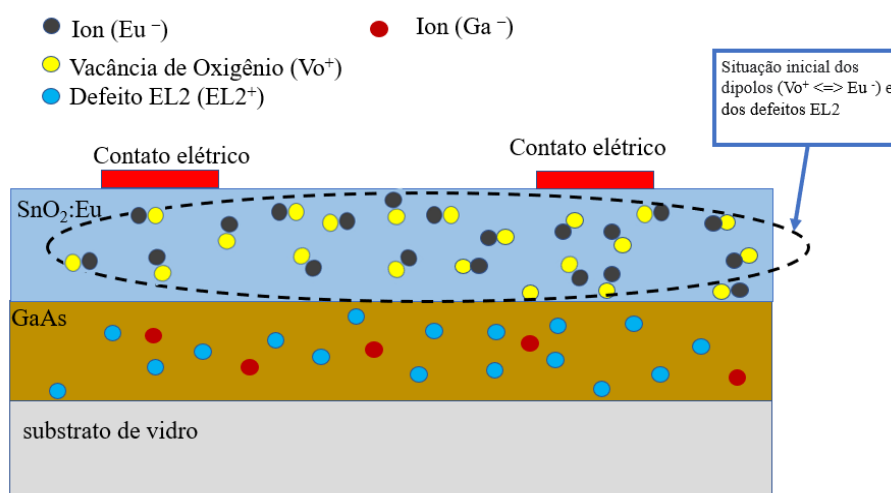


Fonte: Adaptado de BUENO, 2019.

6.8. Caracterização através de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) da amostra HET2

A Figura 6.37 é uma representação esquemática da distribuição das partículas que constituem a heteroestrutura do tipo HET2 antes do início do procedimento de medida de CDTE. Antes de qualquer aplicação de campo elétrico, as cargas e, consequentemente, os dipolos formados pelas cargas localizadas, ficam distribuídos no interior da heteroestrutura de forma aleatória. Assim como na amostra do tipo 1 (HET1), nesta do tipo 2 (HET2), podemos ter formação de dipolos com íons de európio (Eu^-), vacâncias de oxigênio (Vo^+) e defeitos EL2^+ , porém aqui, há a possibilidade de mais um integrante, os íons de gálio Ga^- , devido ao excesso deste componente, observado em amostras depositadas por evaporação resistiva (CASTRO et al., 2004). No entanto, devido a situação de contatos paralelos na camada de SnO_2 , os dipolos interfaciais e os dipolos da camada de GaAs tornam-se menos relevantes.

Figura 6.37 - Disposição inicial das partículas constituintes da heterojunção de $\text{GaAs}/\text{SnO}_2\text{:Eu}^{3+}$. Antes da aplicação de qualquer tensão elétrica em seus terminais ou variação de temperatura.

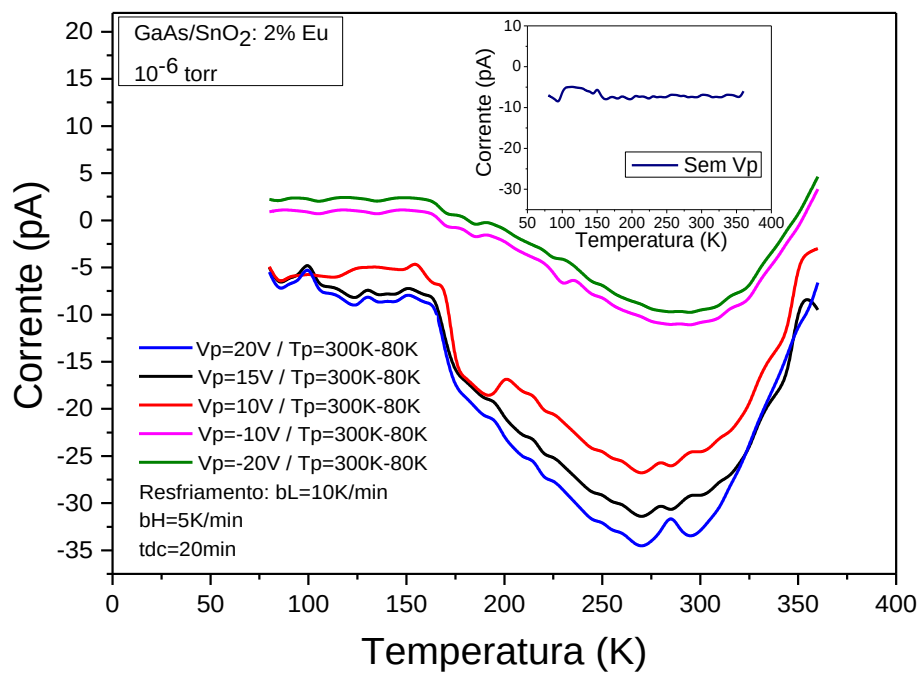


Fonte: Elaborada pelo autor.

6.9. Identificação dos dipolos - Comportamento dipolar da Heteroestrutura tipo 2 (HET2)

Os resultados referentes às medidas de CDTE das amostras da heteroestrutura do tipo HET2 GaAs/SnO₂:Eu³⁺ são mostrados da Figura 6.38.

Figura 6.38 - 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 (V_p) de 20 V, 15 V, 10 V, -10 V e -20 V, com temperatura final de 350 K. Detalhe: Medida sem tensão de polarização (V_p).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como ocorre na amostra do tipo HET1, heteroestrutura em que o SnO₂ é dopado com Er, nesta também podemos observar a variação de corrente em função do aquecimento controlado da temperatura com taxa (b_H) de 5 K/min. Vale ressaltar que para este tipo de amostra, os dois contatos elétricos onde são conectados tanto os terminais para aplicar o campo elétrico, quanto para realizar a medida da corrente elétrica, estão na camada de SnO₂ (configuração paralela). Esta disposição, diferentemente da amostra

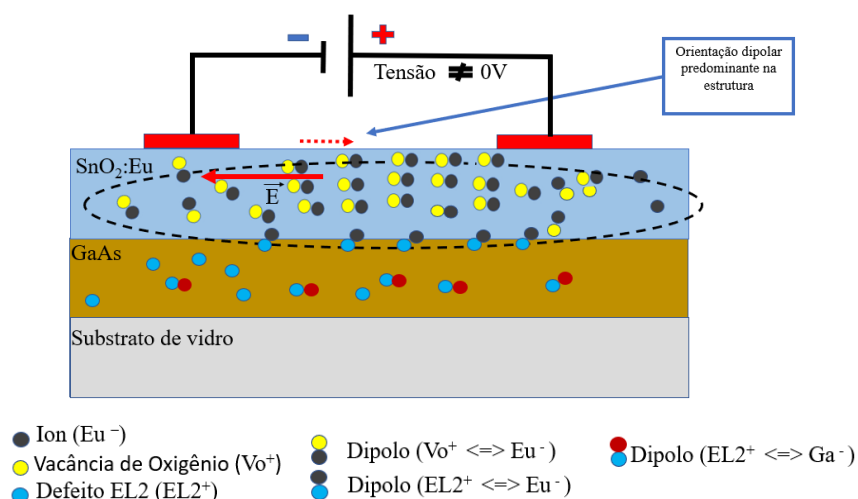
HET1 torna irrelevante em qual dos dois contatos é conectado o polo positivo e negativo dos instrumentos, pois a geometria desta amostra é simétrica em sua distribuição pelas camadas SnO_2 – GaAs – Substrato. Obviamente, assumindo que ambos os contatos são ôhmicos e de resistência desprezível. Assim, para este tipo de amostra, quando se diz polarização negativa, significa apenas que há inversão em relação aos contatos da medida anterior, que foi denominada por convenção, como polarização positiva, mas o campo estará sempre sendo aplicado principalmente na camada do SnO_2 (camada superior). Para as tensões de polarização de 20 V, 15 V e 10 V, os valores de corrente elétrica medidos pelo eletrômetro ficam 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, porém, ao contrário do que ocorre com a amostra do tipo HET1, SnO_2 dopado com Er, em que rapidamente o valor máximo é atingido, agora, SnO_2 dopado com Eu e configuração paralela de contatos sobre a camada de SnO_2 , esse aumento nos valores da corrente elétrica com o aumento da temperatura ocorre de forma mais gradual, menos abrupta, ou seja, o acréscimo de corrente elétrica ocorre em passos menores, mesmo que a taxa de aquecimento (b_H) utilizada seja a mesma. E a corrente vai aumentando até atingir seu valor máximo na temperatura de 270 K, com corrente de -34,76 pA, uma leve diminuição em 285 K e -31 pA, quando aumenta novamente para -34 pA em 295 pA e a partir desta temperatura a corrente vai tendo seu valor diminuído, também de forma mais lenta do que na amostra do tipo HET1 até voltar para patamares próximos à -10 pA em 350 K. Esta pequena variação da corrente ocorrida entre 270 K e 295 K é muito menos visível nas medidas com tensão elétrica de polarização de -15 V e -10 V. Uma característica que diferenciou um pouco a medida com tensão elétrica de polarização de 10 V das de 20 V e 15 V, foi um comportamento ligeiramente diferente até a temperatura de 150 K e depois um pequeno pico na temperatura de 200 K. Deste ponto em diante, o comportamento foi bastante semelhante ao das outras duas curvas. Contrastando com as bandas de CDTE na amostra HET1, no caso da HET2 as bandas são mais largas, o que pode estar relacionado com a sobreposição de diversos tipos de dipolos. Lembrando que para filmes de GaAs evaporados resistivamente, temos a possibilidade de mais um tipo de defeito presente na heteroestrutura que são íons de gálio (Ga^+), pois resultados de EDX de filmes finos de GaAs dopados, que foram depositados sobre substratos de vidro borossilicato pela técnica de evaporação resistiva, mostram que a concentração de gálio pode ser aumentada em até 20 % em relação a filmes de GaAs não dopados (CASTRO et al., 2004). Desta maneira, para este tipo de amostra podemos ter também dipolos do tipo

($\text{EL2}^+ - \text{Ga}^-$), que podem contribuir com formação da banda de CDTE obtida na Figura 6.38. Ainda que acreditemos que a contribuição principal seja da camada de SnO_2 , o campo elétrico pode polarizar também a camada de GaAs, ainda que com menor eficiência, resultando numa pequena contribuição de dipolos nesta camada para a banda larga de CDTE observada.

Da mesma forma como foi feito nas medidas da amostra do tipo HET1, para a amostra do tipo HET2, também houve a inversão da polaridade do campo elétrico aplicado sobre a heteroestrutura. Isto foi feito com o objetivo de verificar se teríamos comportamento semelhante, ou seja, se os valores de corrente elétrica medidos com o eletrômetro teriam os sinais invertidos. Tanto para -10 V, quanto para -20 V, não houve tal inversão de sinais. O que pôde ser verificado foi que, ainda que o padrão da curva de corrente elétrica em função do aumento da temperatura se manteve o mesmo dos observados para as polarizações positivas, os valores da corrente foram para patamares bem mais baixos, tanto nas faixas de temperatura de estabilidade da corrente, quanto nas faixas onde houve variação dos valores da corrente elétrica, ou seja, para temperaturas maiores do que 150 K. Hipóteses para este comportamento diferente e não esperado com polarização negativa, com curvas de menor intensidade comparado às três com polarização positiva, porém sem inversão do sinal, como ocorre na HET1, podem ser: 1) os dipolos que foram previamente orientados pela polarização positiva não tenham sido totalmente desorientados no procedimento de aquecimento; 2) comportamento diferente do campo elétrico na região da interface e; 3) outros tipos de dipolos, o que ocasionam diferentes tempos de relaxação, quando comparados com a HET1, resultando em curvas mais “suaves”.

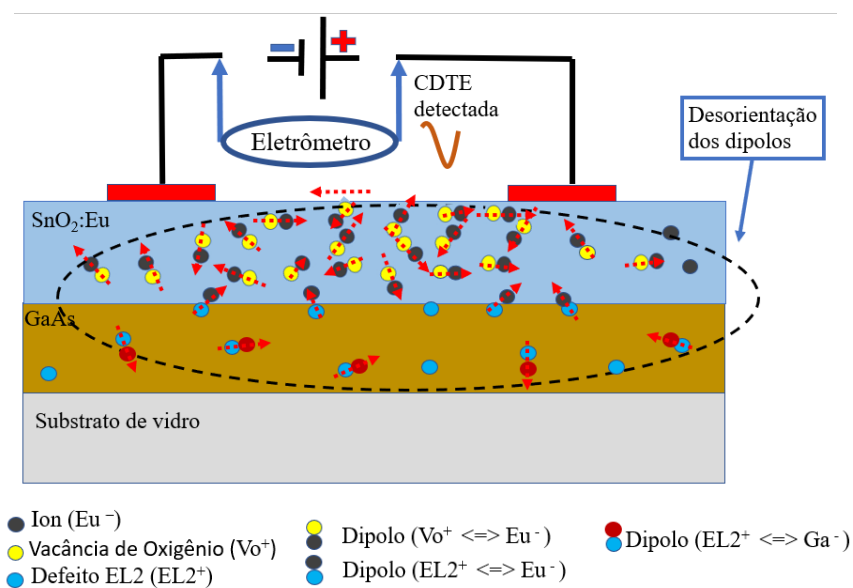
As Figuras 6.38 e 6.39 mostram o esquema da amostra durante o processo de polarização e da medida de CDTE respectivamente, destacando inicialmente a orientação dos dipolos com o campo elétrico e em seguida, no momento da medida, o retorno às suas posições de equilíbrio, com a obtenção da curva de CDTE pelo eletrômetro.

Figura 6.39 - Orientação dipolar da heteroestrutura HET2 com atuação de campo elétrico presente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6.40 - Representação da medida de corrente em função da elevação da temperatura, momento em que é detectada a variação de corrente (Eletrômetro) e destacando a desorientação dos dipolos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Através da equação 6 e observando os dados da Figura 6.38, pode-se calcular os valores da energia de ativação para as temperaturas onde ocorreram os picos de correntes mais evidentes para este tipo de amostra, sendo que estes claramente estão nas temperaturas de 270 K e 295 K, com valores de energia de ativação E_a de 223 meV e 248 meV respectivamente, ou seja, os valores de E_a para este tipo de amostra também estão em boa conformidade com os valores de E_a de vacâncias de oxigênio (Vo^+) e íons terras-raras usados como dopantes. Energias de ativação (E_a) de vacâncias de oxigênio em SnO_2 estão entre 0,10 eV a 0,30 eV (SAMSON et al., 2003) e entre 0,15 eV e 0,30 eV abaixo do mínimo da banda de condução de SnO_2 (BUCKERIDGE et al., 2018; CHOI et al., 2021). Energias de ativação E_a entre 79 meV e 98 meV, podem estar relacionadas à concentração de defeitos ionizados, que para esta amostra são vacâncias de oxigênio (Vo^+) ou centros de Eu^{3+} (BUENO; SCALVI, 2016). Outros picos de corrente bem menos intensos ocorrem nas temperaturas de 105 K, 135 K, 170 K, 185 K e 230 K com as tensões de polarização positiva, ficando estes picos de corrente com valores de energias de ativação E_a na faixa de 70 meV a 184 meV. A exceção foi a medida com tensão elétrica de polarização de + 10 V, onde o pico verificado na temperatura de 185 K ficou mais destacado do que para as outras tensões.

Um fato relevante e não esperado das medidas de CDTE para este tipo de amostra, como já foi mencionado anteriormente, é que não houve a inversão dos picos de CDTE com a inversão do sinal da aplicação do campo elétrico, no entanto, é possível observar que houve uma diminuição na magnitude dos valores de corrente elétrica, deixando as curvas bem mais separadas daquelas realizadas com as tensões positivas de polarização e que os dois picos mais evidentes, correspondentes às E_a de 223 meV e 248 meV entre 270 K e 295 K, como já observado. Esses picos praticamente desapareceram para as tensões de polarização de -10 V e -20 V, se tornando praticamente uma única banda, com um único ponto de máximo de corrente e não mais dois picos. É possível que este fato esteja relacionado ao modo como os mesmos dipolos, já que estamos na mesma temperatura, se orientam neste tipo de amostra, sendo de maneira diferente para as polarizações direta e reversa, reproduzindo bandas de CDTE com características ligeiramente diferentes. Os valores de E_a obtidos para a HET2 via CDTE são menores do que os que foram obtidos por Termoluminescência (TL) para o $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, que estão na ordem de 800 meV, porém para temperatura de 400 K e com o material tendo sido irradiado anteriormente com 1638 Gy de radiação ionizante (ZEFERINO et al., 2013), pois com CDTE podemos ter uma sobreposição de defeitos, diferindo da TL, onde

podemos estar diante de um defeito específico, além de outros efeitos advindos de possíveis alterações na rede. Lembrando que no caso da medida de CDTE, também há possibilidade de participação do componente gerado devido ao excesso de gálio (Ga) na camada de GaAs, depositada por evaporação resistiva, o que poderia ser diferente da participação do $EL2^+$ discutido para amostras HET1, onde o GaAs é monocristalino.

Por outro lado, quando estamos nos referindo à faixa de temperatura de 105 K até 230 K, com E_a de 70 meV até 184 meV, ou seja, valores bem menores de energia de ativação, muito provavelmente estamos nos referindo a outros tipos de dipolos presentes no material, já que temos oscilações de correntes bem menos evidentes do que as que ocorrem em 270 K e 295 K. A Tabela 6.3 mostra estes valores.

Tabela 6.3 – Energia de ativação em função da temperatura onde houve o pico de corrente (HET2).

T_p (K)	E_a (meV)
105	70
135	95
170	127
185	141
230	184
270	223
295	248

7. CONCLUSÕES

A aplicação da técnica de CDTE à heteroestrutura GaAs/SnO₂, onde a camada do semiconductor óxido é dopada com terras raras Er ou Eu, produziu bandas interessantes cuja magnitude depende da direção de polarização, sendo mais proeminentes, no caso da amostra do tipo HET1, quando a camada de GaAs está conectada ao eletrodo positivo. A possível formação de dipolos indica a participação de defeitos bem conhecidos nestas camadas semicondutoras, como o defeito EL2⁺ no lado GaAs, enquanto vacâncias de oxigênio (Vo⁺) e íons Er⁻ ou Eu⁻, desempenham papel fundamental na camada de SnO₂.

A inversão do sinal da corrente com a inversão da polarização deve estar associada ao processo de carga e descarga de defeitos dipolares nas camadas dos filmes semicondutores que compõem a heteroestrutura e principalmente na interface entre os dois semicondutores. Incidência de luz tem influência significativa nos efeitos que ocorrem nos dipolos, provocando respostas diferentes dependendo do comprimento de onda da fonte de luz monocromática, fato que também foi observado nas medidas de corrente-voltagem em função da temperatura, além do aumento da corrente com a temperatura. Esses efeitos sugerem possíveis relações com o comportamento elétrico fotoinduzido em SnO₂ depositado sobre GaAs, bem como a fotoluminescência observada na heteroestrutura GaAs/SnO₂ dopada com Eu, neste caso, amostra do tipo HET2. A variação, ou seja, a inversão da forma de atuação do campo elétrico sobre as partículas que formam a heteroestrutura podem interferir na densidade total de cargas (Q) reorientadas, no momento de dipolo (p) e no tempo de relaxação (τ) dos mesmos.

As energias de ativação de relaxação dipolar encontram-se na faixa de 0,1 eV a 0,3 eV, em boa concordância com a literatura para as energias de ionização desses defeitos, íons terras-raras trivalentes, vacâncias de oxigênio ou defeito EL2.

As características $i \times V$ 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 SnO₂, enquanto o transporte do SnO₂ para o GaAs ocorre após alguma tensão limite, que aumenta quando a temperatura diminui. Isto é bastante consistente com o formato do diagrama de estrutura de bandas de energia do dispositivo.

Outro dado relevante é que as maiores bandas de CDTE ocorrem com polarização reversa, contrastando com os maiores valores de corrente elétrica obtido nas medidas de $i \times V$, evidenciando que as bandas de CDTE não são simplesmente uma corrente elétrica convencional, mas sim, um processo de reorganização estrutural das partículas, e aqui em especial, dos dipolos formados pelas partículas carregadas, refletindo o seu retorno para as posições de menor energia, após terem seu estado original alterado, com combinação de campo elétrico, temperatura e luz (no caso de CDTEFI). Esta distinção entre os tipos de corrente elétrica detectados também pode ser observada quando olhamos para as magnitudes das correntes, pois nas medidas de $i \times V$ são atingidos valores da ordem de até “microAmperes”, já os obtidos com CDTE ou CDTEFI ficam na ordem de “picoAmperes”.

O *Laser* ou *LED* atuando durante a elevação da temperatura, também não induziu bandas de CDTE ou levou quase a redução total dela, ou seja, a radiação luminosa tem a capacidade de destruir as bandas de CDTE, mas a luz agindo isoladamente não realiza a polarização.

Os resultados de $i \times V$ com incidência de *Laser* comprovaram, assim como os de CDTEFI, alterações significativas no comportamento da heteroestrutura, aumentando a corrente elétrica sob o efeito do *Laser*. É possível verificar que este fenômeno ocorre para ambas as polarizações, porém, a diferença aumenta praticamente linear do lado direto, mas do lado reverso, e cresce exponencialmente com a temperatura à medida que a tensão elétrica se aproxima da tensão de ruptura, que é em torno de 25 V para esta amostra. A medida de $i \times V$ em 350 K mostra que a heteroestrutura perde seu caráter retificador, evidenciando uma tendência para comportamento ôhmico.

Para a amostra do tipo HET2, os resultados também apresentaram as bandas de CDTE, entretanto, estas bandas se mostraram bem mais “suaves”, com picos menos proeminentes, o que reforça a hipótese de uma reorganização mais distribuída dos defeitos dipolares da amostra deste tipo. Além disso, não ocorreu nas medidas com este tipo de amostra, a inversão das bandas com a inversão da polarização, ao invés disso, estas bandas tenderam para valores menores, fato observado para as tensões de polarização negativas, quando comparadas com as positivas. Além da geometria da amostra ter os dois materiais da junção dispostos de maneira paralela à aplicação do campo elétrico, diferente da amostra do tipo HET1, no tipo HET2, a camada de SnO_2 foi dopada com Európio e a camada de GaAs depositada por evaporação resistiva, técnica que pode favorecer maior concentração de Ga, outros tipos de dipolos ($\text{EL}_2^+ - \text{Ga}^-$) podem se formar, que

possivelmente contribuem com o comportamento das bandas de CDTE.

A presente investigação visa contribuir para o entendimento das propriedades elétricas destas estruturas híbridas de semicondutores, e a relação com as propriedades luminescentes provenientes dos defeitos detectados. A compreensão destas propriedades e suas interações pode ser crucial na otimização, no projeto e na operação de dispositivos optoeletrônicos, baseados na heteroestrutura GaAs/SnO₂, tais como dispositivos emissores de luz (LED), detectores eletrônicos de luz, lasers, transistores de efeito de campo transparentes, matrizes de células solares e até dispositivos protetores de surtos de tensão elétrica, além de catalisadores e sensores de gás.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

• ARTIGOS PUBLICADOS

MACHADO, D. H. O.; DA SILVA, J. H. D.; **RUSO, F. T.**; SCALVI, L. V. A. Photo-induced electrical behavior under gas adsorption on SnO₂-based heterostructures. Artigo publicado em **Materials Chemistry and Physics (JCR: 4.6)**. V. 255, 123510, 2020.

RUSO, F. T.; MACHADO, D. H.O.; SCALVI, L. V. A. Dipole behavior in thin film heterostructure composed of Er-doped SnO₂ and GaAs: Influence of polarization bias, temperature and stray light. Artigo publicado em **Chemical Physics (JCR: 2.3)**. V. 573, 112004, 2023.

• ARTIGO SUBMETIDO

RUSO, F. T.; SCALVI, L. V. A. Dipole influence on the rectifying interface behavior of GaAs - SnO₂ heterostructure. 2023. Artigo submetido em **Journal of Materials Science: Materials in Electronics (JMSE)**. 07/12/2023.

• RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO

RUSO, F.T.; SCALVI, L. V. A. Formação de dipolos em heteroestruturas de semicondutores óxidos e GaAs, avaliação de propriedades elétricas e influência de luz.

Resumo publicado em Anais da **1ª Reunião Técnica Virtual do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais**. (Reunião Técnica), 2020.

RUSSO, F. T.; SCALVI, L. V. A. Formação dipolar e influência de luz nas propriedades elétricas interfaciais em heteroestruturas de GaAs/SnO₂ com dopagem de Er³⁺. Resumo publicado em Anais da **5ª Reunião Técnica do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais**. (Reunião Técnica), 2023.

• PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

RUSSO, F.T.; SCALVI, L. V. A. Formação de dipolos em heteroestruturas de semicondutores óxidos e GaAs, avaliação de propriedades elétricas e influência de luz. Trabalho apresentado na **1ª Reunião Técnica Virtual do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais**. (Reunião Técnica), 2020.

RUSSO, F.T.; SCALVI, L. V. A. Dipole formation in the heterostructure of SnO₂ and GaAs thin films: evaluation of electrical properties and light influence. Trabalho apresentado no **XIX Brazilian MRS Meeting and the 2021 IUMRS ICES (SBPMat-RMS)**. (Congresso), 2021.

RUSSO, F.T.; SCALVI, L. V. A. Dipole formation in thin film heterostructure composed of SnO₂ and GaAs: evaluation of electrical properties, influence of light and polarization bias. Trabalho apresentado no **24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat)**. (Congresso), 2022.

RUSSO, F.T.; SCALVI, L. V. A. Formação dipolar e influência de luz nas propriedades elétricas interfaciais em heteroestruturas de GaAs/SnO₂ com dopagem de Er³⁺. Trabalho será apresentado na **5ª Reunião Técnica do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais**. (Reunião Técnica), 2023.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, S. GaAs, AlAs, and Al-xGa1-xAs: 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 SnO₂ thin-film gas sensors. **Vacuum**, v. 82, n. 10, p. 966-970, 2008.

AGOSTON, P. A.; ALBE, K.; NIEMINEN, R, M.; PUSKA, M. J. Intrinsic *n*-Type Behavior in Transparent Conducting Oxides: A Comparative Hybrid-Functional Study of In₂O₃, SnO₂, and ZnO, **Physical Review Letters**. v. 103, p. 245501, 2009.

AL-JAWAD, S. M.; ELTTAYF, A. K.; SABER, A. S. Influence of Annealing Temperature on the Characteristics of Nanocrystalline SnO₂ Thin Films Produced by Sol-Gel and Chemical Bath Deposition for Gas Sensor Applications. **Surface Review and Letters**, v. 24, n. 7, p. 1750104, 2017.

ALSHAMMARI, F. H. et al. Atomic-Layer-Deposited SnO₂ as Gate Electrode for Indium-Free Transparent Electronics. **Advanced Electronic Materials**, v. 3, n. 9, p. 1–9, 2017.

ANSARI, S. G. et al. Characterization of SnO₂-based H₂ gas sensors fabricated by different deposition techniques. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 8, n. 1, p. 23–27, 1997.

ASPNES, D. E.; STUDNA, A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. **Physical Review B**, v. 27, n. 2, p. 985–1009, 1983.

BARSAN, N.; SCHWEIZER-BARBERICH, M.; GÖPEL, W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ 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.

BORATTO, M. H. et al. Effects of Solution History on Sol-Gel Processed Tin-Oxide Thin-Film Transistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 12, p. 4000-4006, 2016.

BORATTO, M. H. et al. Applied Surface Science Memristive behavior of the SnO₂/TiO₂ interface deposited by sol – gel. **Applied Surface Science**, v. 410, p. 278–281, 2017.

BOURGOIN, J, C.; VON BARDELEBEN, H. J.; STIEVENARDAND, D.; DERESMES, D.; HUBER, A. Identification of a defect in a semiconductor: EL2 in GaAs, **Physical Review B**. v. 34, p. 10-15, 1986.

BOURGOIN, J. C.; NEFFATI, T. The energy level of the EL2 defect in GaAs, **Solid-State Electronics**. V. 43, p. 153-158, 1999.

BUCCI, C.; FIESCHI, R.; GUIDI, G. Ionic thermos currents in dielectrics, **Physical Review**. v. 148, p. 816–823, 1966.

BUCKERIDGE, J.; CATLOW, C, R, A.; FARROW, M, R.; LOGSDAIL, A, J.; SCANLON, D, O.; KEAL, T, W.; SHERWOOD, P.; WOODLEY, S, M.; SOKOL, A, A. Walsh Deep vs shallow nature of oxygen vacancies and consequent *n*-type carrier concentrations in transparent conducting oxides, **Physical Review Materials**. v.2, 054604, 2018.

BUENO, C. F. et al. Photo-induced conductivity of heterojunction GaAs/rare-earth doped SnO₂. **Materials Research**, v. 16, p. 831-838, 2013.

BUENO, C. F.; SCALVI, L.V.A.; Li, M. S.; SAEKI, M. J. Luminescence of Eu^{3+} in the thin film heterojunction GaAs/SnO₂. **Optical Mater Express**, 5:59-72, 2015.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A. On the electrical properties of distinct Eu^{3+} emission centers in the heterojunction GaAs/SnO₂. **Thin Solid Films**, v. 612, p. 303-309, 2016.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A. Electron trapping in the photo-induced conductivity decay in GaAs/SnO₂ heterostructure. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, v. 124, p. 457 (12), 2018.

BUENO, C. F. Avaliação de propriedades ópticas e eletrônicas da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu na forma de filmes finos. 138 f. **Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais)** – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2019.

BUENO, C. F.; RAMOS, A. Y.; BAILLY, A.; MOSSANG, E.; L. SCALVI, L. V. A. X-ray absorption spectroscopy and Eu^{3+} -emission characteristics in GaAs/SnO₂ heterostructure, **SN Applied Sciences**. v. 2, 1579, 2020.

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.; MORAIS, E. A.; SCALVI, L.V. A.; RUGGIERO, L. O. Utilização de Cloreto de Érbio como Precursor na Dopagem de GaAs pelo Método de Evaporação Resistiva. **Matéria**, v. 9, n. 4, pp. 392 – 398, 2004.

CHEN, R.; KIRST, Y. Analysis of thermally stimulated processes, first edition, **Pergamon Press**, New York, 1981.

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.

CORTEZÃO, S. U.; PONTUSCHKA, W. M.; DA ROCHA, M. S. F.; BLAK, A. R. Depolarization currents (TSDC) and paramagnetic resonance (EPR) of iron in amethyst. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v.64, p.1151-1155, 2003.

COVRE, F. S. Estudo das propriedades ópticas de filmes finos e poços quânticos de GaAsPN/GaPN. 2016. 65 f. **Dissertação (Mestrado Física)** – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

CHOI, E.; LEE, D.; SHIN, H. J.; KIM, N.; VALLADARES, L. De Los S.; SEO, J. Role of Oxygen Vacancy Sites on the Temperature-Dependent Photoluminescence of SnO₂ Nanowires. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 125, p. 14974-14978, 2021.

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

DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112–255, 2014.

DECHUN, L.; YANG, M.; YONGQING, C.; SHENGZHI, Z.; YUANPING, F. First principles study of the ternary complex model of EL2 defect in GaAs saturable absorber. **Optics Express**, v. 20, n. 6, 2012.

DU, Y. A.; SAKONG, S; KRATZER, P. As vacancies, Ga antisites, and Au impurities in zinc blend and wurtzite GaAs nanowire segments from first principles. **Physical Review B**, v. 87, p. 075308 (1-11), 2013.

FERREIRA, G. F. L.; FIGUEIREDO, T.; FEDOSOV, S.; GIACOMETTI, J. A. Thermally stimulated polarization in dye doped polystyrene explained via the Williams–Watts a–b relaxation model, **Journal of Physics D: Applied Physics**. 31 (1998) 2015.

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

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.; SCALVI, L. V. A.; AMBRANO, J. R. A theoretical analysis of Sb⁵⁺ incorporation in highly doped SnO₂ matrix. **Current Physical Chemistry**, v. 4, p. 15-20, 2014.

FRANCO JÚNIOR, A. et al. Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 347-350, 2017.

FU, Y. et al. Up-conversion luminescence properties of NaYTiO₄: Yb³⁺, Er³⁺ under 1550 and 980 nm excitations. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 1, p. 408–414, 2016.

GHARESI, M. et al. Field-assisted diffusion of silver in SnO₂ thin films. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 939, n. 1, p. 012007, 2017.

GÖKCEN, M.; ALTINDAL, S.; KARAMAN, M.; AYDEMİR, U. Forward and reverse bias current–voltage characteristics of Au/n-Si Schottky barrier diodes with and without SnO₂ insulator layer. **Physica B**, v. 406, p. 4119-4123, 2011.

GUIPENG, S.; JINLIANG, Y.; PEIJIANG, N.; DELAN, M. Electronic structure and optical property of p-type Zn-doped SnO₂ with Sn vacancy. **Journal of Semiconductors**, v. 37, 023005, 2016.

GÜRAKAR, S.; SERIN, T.; SERIN, N. Electrical and microstructural properties of (Cu, Al, In)-doped SnO₂ films deposited by spray pyrolysis. **Advanced Materials Letters**, v. 5, p. 309-314, 2014.

HASSAIRI, M. A.; DAMMAK, M.; ZAMBON, D.; CHADEYRON, G.; MAHIOU, R. Red – green – blue upconversion luminescence and energy transfer in Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ doped YP₅O₁₄ ultraphosphates. **Journal of Luminescence**, v. 181, p. 393 – 399, 2017.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**. v.8, p.161-210, 1967.

HUANG, X.; HAN, S.; HUANG, W.; LIU, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converter. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 1 p. 173 – 201, 2013.

HUSSEIN, O. A.; ALI, N. A. Effect of capillary tube on structural and Optical Properties of SnO₂ Thin Films Prepared by APCVD. v. 10, n. 12, p. 202–207, 2017.

IOSAD, N. N. et al. Dielectric response of sputtered transition metal oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 8087-8091, 2004.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical review**, v. 127, n. 3, p. 750, 1962.

KARTHIK, T. V. K.; MARTINEZ, L.; AGARWAL, V. Porous silicon ZnO/SnO₂ structures for CO₂ detection. **Journal of Alloys Compounds**. v.731, p. 853–863, 2018.

KOSTKA, P. et al. Investigation of Er doped zinc borate glasses by low-temperature photoluminescence. **Journal of Luminescence**, v. 192, n. March, p. 1104–1109, 2017.

LAURETO, E. et al. A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 26, n. 1, p. 23, 2005.

LENG, D. et al. Preparation and Properties of SnO₂ Film Deposited by Magnetron Sputtering. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–6, 2012.

LIMA, J. V. M. et al. Thermal Annealing Influence on the Properties of Heterostructure Based on 2 at. % Eu Doped SnO₂ and Cu 1.8 S. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 12, p. 7463-7471, 2018.

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.

MACHADO, D. H. O. **Investigação das propriedades ópticas, morfológicas e elétricas da heterojunção SnO₂: Ce³⁺/GaAs**. 137f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2016.

MACHADO, D. H. O.; SCALVI, L. V. A.; TABATA, A.; SILVA, J. H. D. Interface conduction and photo-induced electrical transport in the heterojunction formed by GaAs and Ce³⁺-doped SnO₂. **Journal of Materials Science: Mater Electron**. v. 28, p. 5415–5424, 2017.

MACHADO, D. H. O. et al. Influence of thermal annealing on the properties of evaporated Er-doped SnO₂. **Materials Research Bulletin**, v. 120, n. January, p. 110585, 2019.

MACHADO, D. H. O. et al. Generation and Propagation of Superhigh-Frequency Bulk Acoustic Waves in GaAs. **Physical Review Applied**, v. 12, n. 4, p. 044013, 2019.

MACHADO, D. H. O.; da SILVA, J. H. D.; RUSSO, F. T.; SCALVI, L. V. A. Photo-induced electrical behavior under gas adsorption on SnO₂-based heterostructures. **Materials Chemistry and Physics**. July 2020.

MACHADO, D. H. O. Combinação de heterojunções a base de GaAs com óxidos semicondutores para aplicações em dispositivos optoeletrônicos: 1) GaAs/SnO₂, 2) GaAs/ZnO: ressonadores de ondas acústicas de volume. 166 f. **Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais)** – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2020.

MACIEL-JÚNIOR, J. L. B. **Investigação de propriedades de filmes finos de SnO₂ e Al₂O₃ para aplicação em dispositivos**. 110f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2010.

MEHRAJ, S.; ANSARI, M. S.; ANSARI, A. A.; AL-GHAMDI, A. Annealing dependent oxygen vacancies in SnO₂ nanoparticles: Structural, electrical and their ferromagnetic behavior. **Materials Chemistry and Physics**. v.171, p.109-118, 2016.

MELLE-FRANCO, M.; PACCHIONI, G.; CHADWICK, A. V. Cluster and periodic ab initio calculation on the adsorption of CO₂ on the SnO₂ (110) surface. **Surface Science**. v. 478, p. 25–34, 2001.

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

MOADHEN, A. et al. Concentration and temperature dependence of visible up-conversion luminescence in sol-gel SnO₂doped with erbium. **Optical Materials**, v. 31, n. 8, p. 1224–1227, 2009.

MOHAPATRAAND, Y. N.; KUMAR, V. Determination of activation energy for thermal regeneration of EL2 from its metastable state by thermally stimulated photocurrent measurements, **Journal of Applied Physics**. v. 64, p. 956, 1998.

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, n. 2, p. 301–308, 2005.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Decay of photo-excited conductivity of Er-doped SnO₂ thin films, **Journal of Materials Science**. v.45, p. 2216–2221, 2007a.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Electron trapping of *Laser*-induced carriers in Er-doped SnO₂ thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 3803–3806, 2007b.

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.

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

PANKOVE, J. I. Optical Processes in Semiconductors. First edition. New York: **Dover Publications, Inc.** 180, 1975.

PINEIZ, T. F. Matrizes semicondutoras GaAs e SnO₂ dopado com terras-raras Ce ou Eu: investigação do transporte elétrico. 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 SnO₂:Eu³⁺/GaAs heterojunction deposited by sol-gel dip-coating and resistive evaporation. **Journal of Electronic Materials**, v. 39, n. 8, p. 1170-1176, 2010.

PINHEIRO, M. A. L. **Mecanismos de transporte elétrico excitados termicamente em SnO₂ dopado com Ce.** Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2008.

PITCHER, S.; THIELE, J. A.; RENB, H.; VETELINO, J. F. Current/voltage characteristics of a semiconductor metal oxide gas sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 93 p. 454–462, 2003.

PREZAS, P. R.; MELO, B. M. G.; COSTA, L. C.; VALENTE, M. A.; LANÇA, M. C.; VENTURA, J. M. G.; PINTO, L. F. V.; GRAÇA, M. P. F. TSDC and impedance spectroscopy measurement son hydroxyapatite, β -tricalcium phosphate and hydroxy apatite / β -tricalcium phosphate biphasic bioceramics. **Applied Surface Science**. v. 424, p. 28–38, 2017.

PRAKASH, J. Role of the Background Current in Analysing the ITC Spectrum, **Physical status solid a**. v. 98, p.247-252, 1986.

RADHAKRISHNA S; HARIDOSS S. Thermo currents in ionic crystals. **Cryst. Lattice defects**, v. 7, n. 4, p. 191-207, 1978. GBR; DA. 1978.

RAHMAN, A. S. M. S.; ISLAM, M. H.; HOGARTH, C. A. AC electrical properties of vacuum - evaporated SiO/SnO₂ films. **International Journal of Electronics**, v. 62, n. 2, p. 167–179, 1987.

RAI, R. Study of structural and electrical properties of pure and Zn-Cu doped SnO₂. **Advanced Materials Letters**. v. 1, n. 1, p. 55–58, 2010.

RAVARO, L. P.; SCALVI, L. V. DE A. Influence of pH of colloidal suspension on the electrical conductivity of SnO₂ thin films deposited via Sol-Gel-Dip-Coating. **Materials Research**. v. 14, n. 1, p. 113–117, 148, 2011.

RAVARO, L. P. **Influência da acidez da suspensão coloidal para a geração de defeitos pontuais e emissão no infravermelho em SnO₂ dopado com Er**. 144f. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 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.

REEMTS, J.; KITTEL, A. Persistent photoconductivity in highly porous ZnO films. **Journal of Applied Physics**. v. 101, p. 013709 (5), 2007.

RUSSO, F. T. Investigação das propriedades ópticas, elétricas e estruturais em ametista. **Dissertação (Mestre em Ciência de Tecnologia de Materiais)**. UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 113 f, 2011.

RUSSO, F. T.; SCALVI, R. M. F.; SCALVI, L. V. A.; VISMARA, M. V. G. Photo-Induced Dipole Relaxation Current in Natural Amethyst. **Materials Research**. v. 15(3), p. 461-466, 2012.

RUSSO, F. T.; SCALVI, L. V. A.; MACHADO, D. H. O. Dipole behavior in thin film heterostructure composed of Er-doped SnO₂ and GaAs: Influence of polarization bias, temperature and stray light. **Chemical Physics**. v. 573, 112004, 2023.

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

SAARINEN, K.; KUISMA, S.; HAUTOJARV, P.; CORBEL, C.; LEBERRE, C. Metastable vacancy in the EL2 defect in GaAs studied by positron-annihilation spectroscopies. **Physical Review B**, v. 49, n. 12, March 1994.

SAMSON, S.; FONSTAD, C. G. Defect structure and electronic donor levels instannic oxide crystal. **Journal of Applied Physics**. v. 44, p. 4618-4621, 2003.

SAVOLINI, H.; PLAYER, M. A. Influence of deposition conditions and of substrate on the structure of uhv deposited erbium films. **Vacuum**. v.46, p. 167- 179, 1995.

SAWADAAND, H.; KAWAKAMI, K. Electronic structure of oxygen vacancy in Ta₂O₅. **Journal of Applied Physics**. v. 86, 956, 1999.

SCALVI, R.M.F.; LI, M.S.; RUGGIERO, L.O.; SCALVI, L.V.A. Light-Induced Electric Dipole relaxation in synthetic and natural alexandrite. **Radiation Effects and Defects in Solids**. E.U.A., v. 156, n. 1-4, p. 295-299, 2001.

SCALVI, L.V.A.; MINAMI, E. The energy barrier for electron trapping in Al_xGa_{1-x}As. **Physica Status Solidi A**, v. 139, p. 145-152, 1993.

SCALVI, L. V. A.; OLIVEIRA, L.; SIU LI, M. Light-induced relaxing dipoles in n-type Al_xGa_{1-x}As, **Physical Review B**. v. 51, p. 13864–13867, 1995.

SCALVI, R.M.F. Relaxação elétrica dipolar fotoinduzida em alexandritas sintética e natural. **Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos**. USP, São Carlos - SP, 2000.

SCALVI, R. M. F.; SIU LI, M.; SCALVI, L. V. A. Annealing effects on optical properties of natural alexandrite. **J. Phys. Condens. Matter.** v. 15, p. 7437-7443, 2003.

SCALVI, R.M.F.; RUGGIERO, L.O.; LI, M.S. Influence of annealing on X-ray diffraction of natural alexandrite. **Powder Diffraction.** Estados Unidos, v. 17, n. 2, p. 135-138, 2002.

SCALVI, L. V. A.; BUENO, C. F. Transient decay of photoinduced current in semiconductors and heterostructures. **Journal of Physics D: Applied Physics.** v. 53, n. 3, p. 033001, 2019.

SCHLEIFE, A. et al. Tin dioxide from first principle: quasiparticles electronic states and optical properties. **Physical Review B**, v. 83, p. 035116, 2011.

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.

SEYIDOV, M. H. Y.; SULEYMANOV, R. A.; MIKAILZADE, F. A.; KARGIN, E. O.; ODRINSKY, A. P. Characterization of deep level defects and thermally stimulate depolarization phenomena in La-doped TlInS₂ layered semiconductor. **Journal of Applied Physics.** v. 117, 224104, 2015.

SHIVARAMU, N. J. et al. Photoluminescence, thermoluminescence glow curve and emission characteristics of Y₂O₃:Er³⁺ nanophosphor. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 189, p. 349–356, 2018.

SHUYAN, Z. et al. Comparison of interfacial and electrical properties between Al₂O₃ and ZnO as interface passivation layer of GaAs MOS device with HfTiO gate dielectric. **Journal of Semiconductors**, v. 36, n. 3, p. 2–7, 2015.

SILVA, V. D. L. DA. **Investigação de contatos elétricos e propriedades de filmes finos de SnO₂ dopados com os íons terras raras Eu³⁺ e Ce³⁺**. 115f. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2012.

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

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, quinta edição, Bookman, Porto Alegre, 2002.

SMILGIES, D. M. “Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors,” **J. Appl. Cryst.**, v. 42, n. 6, p. 1030 - 1034, 2009.

SOITAH, T. N.; YANG, C.; SUN, L. Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO₂ fabricated by solgel dip coating technique. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 13, n. 3, p. 125–131, 2010.

SPIRKOSKA, D. et al. Structural and optical properties of high-quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 80, n. 24, p. 1–9, 2009.

SWART, J. W. **Materiais elétricos: fundamentos e semicondutores**. Campinas, 2004.

SZE, S. M. Modern semiconductor device physics. **John Wiley**. 1998.

SZE, S. M. Semiconductor Devices, Physics and Technology. 2nd Edition. New Jersey: **John Wiley & Sons**. ISBN 0-471-33372-7, 2002.

SZE, S. M.; NG, K. K. Physics of Semiconductor Devices. Third Edit ed. New Jersey: **John Wiley & Sons**. 150, 2007.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**. v. 3, p. 37-46, 1968.

TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of non-crystalline solids**, v. 8, p. 569-585, 1972.

TRINDADE, N. M. Investigação das propriedades ópticas e elétricas em alexandrita natural e sintética. **Dissertação de Mestrado**. Unesp, Faculdade de Ciências, Bauru, 2009.

TRINDADE, N. M.; RUBO, R.A.; SAEKI, M.J.; SCALVI, R.M.F. Absorção óptica de ametistas tratadas termicamente. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. SBV-Brasil, v. 25, n. 2, p. 59-63, 2006.

TSAY, C-Y.; LIANG, S-C. Fabrication of p-type conductivity in SnO₂ thin films through Ga doping. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 622, p. 644-650, 2015.

TSUDA, N. et al. Electronics conduction in oxides. **Springer Series in Solid-State Sciences**. v. 94. Springer, Berlin, Heidelberg, 1991. 325p, 1991.

TURUT, A. On current-voltage and capacitance-voltage characteristics of metal semiconductor contacts. **Turkish Journal of Physics**. v. 44, n. 4, p. 302-347, 2020.

USER MANUAL – NERA. **NL290-Family STM-1 Radio-Relay Equipment**, NERA TELECOMUNICATIONS ASA, Norway, Bergen, 1998.

VAN, T. T. T. et al. Environment segregation of Er³⁺ emission in bulk sol-gel-derived SiO₂-SnO₂ glass ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 24, p. 8226–8233, 2014.

WALKER, R. C.; HAMED, H.; WOODWARD, W, H.; LANAGAN, M. Thermally stimulated depolarization current spectra of cross-linked polyethylene and the influence of cross-linking byproducts, **Journal of Polymer Science**. v. 58, p. 3142–3152, 2020.

WANG, H.; ROGACH, A. L. Hierarchical SnO₂ nanostructures: Recent advances in design, synthesis, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 123–133, 2014.

WANG, X. et al. Aligned epitaxial SnO₂ nanowires on sapphire: Growth and device applications. **Nano Letters**, v. 14, n. 6, p. 3014–3022, 2014.

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, B.; LOOK, D.; LEEDY, K. Deep level defects in β -Ga₂O₃ pulsed *Laser* deposited thin films and Czochralski-grown bulk single crystals by thermally stimulated techniques. **Journal of Applied Physics**. v. 125, p. 105103, 2019.

WANG, Y.; MA, J.; JI, F. X.; YU.; MA, H. Structural and photoluminescence characters of SnO₂:Sb films deposited by RF magnetron sputtering. **Journal of Luminescence**. v. 114, p. 71-76, 2005.

WANG, L.; MA, S.; XU, X.; LI, J.; YANG, T.; CAO, P.; YUN, S.; WANG, T. H. Oxygen vacancy-based Tb-doped SnO₂ nanotubes as an ultra-sensitive sensor for ethanol detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 344, p. 130111, 2021.

WANG, Y.; CHEN, Y.; LIU, Z.; LI, L.; SHI, C.; QIN, C.; QIN, J.; HU, J. CO₂-sensing properties and mechanism of nano-SnO₂ thick- film sensor. **Sensor. Actuator. B**. v. 227, p.73–84, 2016.

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.

WEI, D. et al. Rational design of SnO₂ aggregation nanostructure with uniform pores and its supercapacitor application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 8, p. 6143–6147, 2015.

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.

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, J. et al. Optical transitions and upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺-codoped halide modified tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 6, p. 3020–3026, 2004.

YUAN, C.; ZHOU, Y.; LIANG, J.; WANG, S.; PENG, S.; LI, Y.; CHENG, S.; YANG, M.; HU, J.; ZHANG, B.; ZENG, R.; LI, J. H. Q. Polymer/molecular semiconductor all-organic composites for high-temperature dielectric energy storage. **Nature Communications**. v.11, p. 3919, 2020.

ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.

ZEFERINO, R. S.; PAL, U.; MELÉNDREZ, R. Dose enhancing behavior of hydrothermally grown Eu-doped SnO₂ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**. v. 113, p.064306, 2013.

ZHANG, L. et al. Large scaled synthesis of heterostructured electrospun TiO₂/SnO₂ nanofibers with an enhanced photocatalytic activity. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 164, p. H651-H656, 2017.

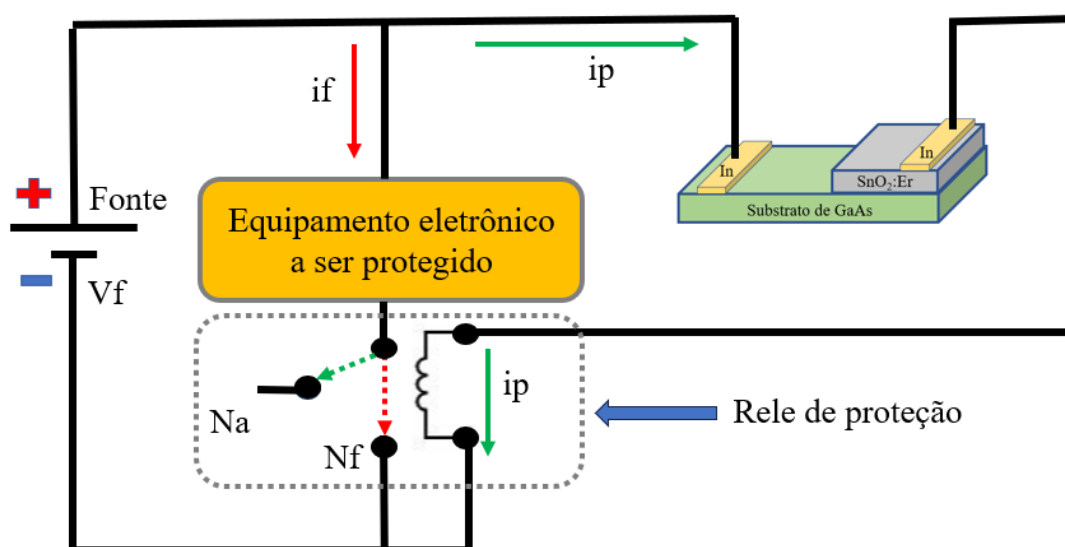
ZHAO, H. et al. Controlling photoinduced electron transfer from PbS-CdS core-shell quantum dots to metal oxide nanostructured thin films. **Nanoscale**. v. 6, p. 7004-7011, 2014.

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.

APÊNDICE A: Exemplo de possível aplicação da heteroestrutura do tipo HET1 em circuito eletrônico de proteção contra elevação de tensão elétrica

Os resultados mostrados na Figura 6.31 da Seção 6.5.2, a 275 K, mostram que a Tensão de ruptura para a HET1 tem valor de aproximadamente 25 V, ou seja, a partir deste valor de tensão, a heteroestrutura começa conduzir corrente elétrica sob a polarização reversa. Esse comportamento torna a aplicação de amostras do tipo heteroestrutura SnO_2/GaAs (HET1) de interesse tecnológico quando estas recebem as devidas adequações e ajustes de acordo com a necessidade demandada, como por exemplo, se montarmos um dispositivo com este tipo de heteroestrutura, ele pode ser utilizado em circuitos eletrônicos para a proteção de variações bruscas de tensão elétrica, ou seja, os transientes de tensão elétrica (surtos elétricos). Se ele for ligado em paralelo ao circuito que se deseja proteger, toda vez que a tensão elétrica ultrapassar a tensão elétrica de ruptura, a resistência vai diminuir e o circuito de proteção se torna condutor e, estando em paralelo, não permite picos de corrente no equipamento que se esteja protegendo. Um esquema desta montagem pode ser visto na Figura A1 abaixo.

Figura A 1 – Diagrama mostrando um exemplo de possível aplicação tecnológica de um dispositivo usando a heteroestrutura do tipo HET1.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Onde:

V_f é a Tensão elétrica de operação do equipamento eletrônico;

I_f é a corrente elétrica de operação do equipamento eletrônico;

I_p é a corrente elétrica de proteção, que circula pela amostra.

Vale aqui ressaltar que para aplicações como a ilustrada na Figura 6.25, a corrente máxima deve ser limitada por algum circuito eletrônico externo para evitar o aquecimento excessivo da junção e, conseqüentemente, sua danificação (SZE; NG, 2007).

Durante a operação normal da fonte de tensão elétrica, ou seja, enquanto ela esteja trabalhando com valores de V_f que sejam compatíveis com a tensão elétrica que o equipamento suporta e abaixo da tensão de ruptura do dispositivo de proteção, a corrente elétrica “ i_f ” (de acordo com a Figura A 1) circula normalmente pelo equipamento, mantendo-o em operação. Nesta situação, o dispositivo de proteção se comporta como uma chave aberta, com alta resistência, portando, não tendo corrente circulando por ele. A partir do momento que, por alguma falha de determinado equipamento, a tensão elétrica fornecida pela fonte sofra variações, cujos valores ultrapassem a tensão de ruptura da heteroestrutura, conforme Figuras 6.31 e 6.32 a resistência elétrica diminui e este dispositivo começa a ter circulação de corrente elétrica “ i_p ”. Com as devidas instalações eletrônicas, esta corrente elétrica “ i_p ” (de acordo com a Figura A 1) vai alimentar um relé, que até então estava configurado e operando na condição “Nf” (normalmente fechado), acionando-o e passando sua chave para a posição “Na” (normalmente aberto), o que interrompe a circulação de corrente pelo equipamento que se deseja proteger. Após o transiente de tensão elétrica ser resolvido (manual ou automaticamente), “ V_f ” volta para valores normais de operação, ou seja, abaixo da tensão elétrica de ruptura da junção, “ i_p ” deixa de circular, o relé volta para a posição “Nf” e o equipamento eletrônico retoma seu funcionamento normal.