UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Tatiane de Fátima Pineiz

Matrizes semicondutoras GaAs e SnO_2 dopado com terras-raras Ce ou Eu: investigação do transporte elétrico

Bauru
2009

Tatiane de Fátima Pineiz

Matrizes semicondutoras GaAs e SnO_2 dopado com terras-raras Ce ou Eu: investigação do transporte elétrico

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

Bauru
2009

Divisão Técnica de Biblioteca e Documentação
Unesp – Campus de Bauru

Pineiz, Tatiane de Fátima.

Matrizes semicondutoras GaAs e SnO_2 dopado com terras-raras Ce ou Eu: Investigação do transporte elétrico / Tatiane de Fátima Pineiz. Bauru, 2009.

113 f.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009

1. Dióxido de estanho. 2. Arseneto de Gálio. 3. Heterojunção. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE TATIANE DE FÁTIMA PINEIZ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 06 dias do mês de julho do ano de 2009, às 14:00 horas, no(a) Pós-graduação da Faculdade de Ciencias da Unesp, Campus de Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencias de Bauru, Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais - Instituto de Física de São Carlos / Universidade de Sao Paulo, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciencias de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de TATIANE DE FÁTIMA PINEIZ, intitulada "MATRIZES SEMICONDUTORAS GaAs E SnO2 DOPADO COM TERRAS-RARAS Ce OU Eu: INVESTIGAÇÃO DO TRANSPORTE ELÉTRICO". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA.
Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

Dedico este trabalho aos meus pais Julia e Ademir pela dedicação, confiança e amor incondicional, a minha irmã Regiane pelo carinho e amizade, e ao meu noivo Ricardo pelo apoio, incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meus pais Julia e Ademir pelo apoio, confiança e dedicação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi pela oportunidade, paciência e ensinamentos durante o período de trabalho.

A Profª. Drª Margarida Júri Saeki pela amizade, pela disponibilidade em ceder seu laboratório para produção de algumas amostras e pela realização das medidas de MEV.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha e ao Ms. Cássio pela metalização das amostras analisadas por MEV.

A Profª. Drª Lígia de Oliveira Ruggiero por compartilhar seu laboratório e equipamentos e pela caracterização óptica das amostras. Ao Dr. Marcelo Nalin pela caracterização óptica na região do UV-Vis-NIR.

Aos colegas do Laboratório de Experimentos Eletro-ópticos em Materiais Leandro, Vitor, Jorge e Julio pelo companheirismo, por todo o auxilio e discussões.

Ao meu noivo Ricardo pelo incentivo, apoio, e amor.

A minha irmã Regiane pelo carinho e amizade.

Aos amigos(as) Marco Maria, Marcela Fernanda, Cristiane, Marcela Capobianco e Sheila, por estarem presentes nesta fase da minha vida.

A FAPESP pelo auxílio financeiro 2006/05151-3, possibilitando a realização deste trabalho.

A todos que acreditaram em mim e me apoiaram de alguma forma.

Pineiz, T. F. **Matrizes semicondutoras GaAs e SnO_2 dopado com terras-raras Ce ou Eu: investigação do transporte elétrico**. 2009. 113f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2009.

RESUMO

Dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor de *bandgap* largo com condutividade do tipo-n na forma não dopada, sendo aplicado em dispositivos diversos. Neste trabalho, filmes finos e géis secos de SnO_2 dopados com os íons terras-raras Ce^{3+} e Eu^{3+} foram sintetizados através do processo sol-gel. Por outro lado, filmes finos de GaAs têm também sido amplamente utilizados, devido a alta mobilidade eletrônica e transição direta. Neste trabalho, também foram produzidos filmes finos de GaAs através da técnica de evaporação resistiva. Serão mostrados e discutidos aqui resultados referentes a filmes finos de SnO_2 dopado com íons terras-raras, filmes finos de GaAs e resultados referentes ao crescimento de filmes finos de GaAs sobre filmes finos de SnO_2 dopados com terras-raras.

Medidas de absorção óptica permitiram avaliar a qualidade óptica dos filmes e estimar a energia do *bandgap.* Dados de difração de raios-X mostraram estrutura do tipo rutilo e fase cassiterita dos filmes de SnO_2 e também as direções principais dos filmes de GaAs. A microscopia eletrônica de varredura permitiu avaliar a espessura e a qualidade morfológica da heterojunção, tanto com relação à interface SnO_2/GaAs como da superfície.

A investigação das propriedades elétricas em SnO_2 mostra a alta resistividade do material devido ao caráter aceitador de íons terras-raras na matriz. Foi investigada também a captura de elétrons fotoexcitados por centros de Ce^{3+} termicamente ativados. Do modelo proposto, foram obtidos parâmetros importantes, como a barreira de captura devido aos defeitos dominantes. Resistividade em função da temperatura na heterojunção SnO_2/GaAs mostrou a diminuição da resistência do conjunto.

Palavras-chave: Dióxido de estanho, Terras-Raras, Arseneto de Gálio, Heterojunção.

Pineiz, T. F. **Semiconductor matrix GaAs and SnO_2 doped with rare-earth ions Ce or Eu: electrical transport investigation**. 2009. 113f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2009.

ABSTRACT

Tin dioxide (SnO_2) is a wide bandgap semiconductor material with n-type conductivity the undoped form. This compound has been applied for several kinds of devices. In this work, thin films and xerogels of SnO_2 doped with the rare-earth ions Ce^{3+} and Eu^{3+} have been produced by the sol-gel process. On the other hand, GaAs thin films have also been widely used, due to high electronic mobility and direct bandgap transition. In this work, GaAs thin films have been deposited by the resistive evaporation technique. It is shown and discussed here results concerning rare-earth doped SnO_2 thin films, GaAs thin films and the growing of GaAs on the top of rare-earth doped SnO_2.

Through the optical absorption spectra it has been possible to evaluate the films optical quality and to estimate the optical bandgap. X-ray diffraction data show the rutile like structure and cassiterite phase of SnO_2 thin films and also show the main directions of GaAs films. Scanning electron microscopy allowed evaluating the thickness and morphological quality of the heterojunction, concerning the interface as well as the surface.

Investigation of electrical properties of SnO_2 shows high resistivity of this material due to the acceptor-like character of rare-earth ions in the matrix. It has also been investigated the trapping of photo-induced electrons by the thermally activated Ce centers. From a proposed model, it has been obtained some relevant parameters, such as the capture barrier due to the dominant defects. Data of resistivity as function of temperature for the SnO_2/GaAs heterojunction show the decrease of overall resistance.

Keywords: Tin dioxide, rare-earth, gallium arsenide, heterojunction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da cela unitária do SnO_2 21

Figura 2. Níveis de energia dos íons a) Eu^{3+} e b) Ce^{3+} 24

Figura 3. Estrutura *Zincblende* 25

Figura 4. Diagrama da energia em função do momento para o GaAs com *gap* direto 26

Figura 5. Representação esquemática de super-redes de dopagem modulada para uma heteroestrutura AlGaAs/GaAs, onde os sinais positivos indicam os doadores ionizados, enquanto que os sinais negativos indicam os elétrons transferidos 28

Figura 6. Diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs; (a) os dois semicondutores separados, caracterizados pelos seus respectivos níveis de Fermi e *gaps* de energia; (b) quando unidos, ocorre a transferência de cargas até que a condição de equilíbrio seja alcançada 29

Figura 7. Perfil esquemático da banda de condução pra a heterojunção SnO_2/GaAs. Quando os materiais são postos em contato a transferência de carga induz um encurvamento da banda de condução 30

Figura 8. Amostra policristalina de SnO_2:4%Eu 34

Figura 9. Procedimento utilizado para a formação dos filmes finos por dip-coating 35

Figura 10. Diagrama esquemático do sistema de evaporação resistiva 38

Figura 11. Vista lateral da amostra com contato 39

Figura 12. Representação da difração de raios X por um cristal 41

Figura 13. Interação da luz com um material hipotético 45

Figura 14. Espectro de transmitância do filtro de interferência com intensidade máxima a 513 nm, e 9 nm de largura a meia altura 48

Figura 15. Espectro de transmitância para lente de vidro borossilicato BK7 na região do UV 49

Figura 16. Medida da intensidade da lâmpada de deutério em função do comprimento de onda.....50

Figura 17. Diagrama de bandas de energia mostrando a posição do nível de impureza dentro do *bandgap* 54

Figura 18. Difratograma de Raios X para filme fino de SnO_2:2%Eu depositado em substrato de vidro, tratado a 550ºC.....58

Figura 19. Difratograma de Raios X para filme fino de SnO_2:2%Eu depositado em substrato de quartzo, tratados termicamente em diferentes temperaturas.....59

Figura 20. Difratograma de Raios X para pó de SnO_2:4%Eu, tratados termicamente em diferentes temperaturas 59

Figura 21. Difratograma de Raios X para filmes finos de SnO_2 dopado com 0,1%Ce e 1%Ce depositados em substrato de vidro.....62

Figura 22. Difratograma de Raios X para filmes finos de GaAs com diferentes espessuras. **Detalhe:** Difratograma de Raios X para pó de GaAs.....64

Figura 23. Difratograma de Raios X para as heterojunções SnO_2:2%Eu/GaAs e SnO_2:0,5%Eu/GaAs.....66

Figura 24. Micrografias obtidas por MEV da seção transversal das amostras: a) Heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs; b) Heterojunção SnO_2:0,5%Eu/GaAs e c) Filme fino GaAs. Depositados sobre substrato de vidro.....67

Figura 25. Medida de EDX para filme de GaAs produzido por evaporação resistiva (Castro et al., 2004).....69

Figura 26. Micrografias obtidas por MEV da superfície da Heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. As barras de escala estão mostradas na base de cada figura, sendo: a) 10 μm; b) 5 μm; c) 2 μm. 70

Figura 27. Micrografias obtidas por MEV da superfície da Heterojunção SnO_2:0,5%Eu/GaAs. As barras de escala estão mostradas na base de cada figura, sendo: a) 10 μm; b) 5 μm; c) 2 μm. 71

Figura 28. Absorbância Óptica em amostra policristalina de SnO_2 dopado com 4% de Eu. **Detalhe:** Absorção do íon Eu^{3+} na região em torno de 394 nm.....73

Figura 29. Valor do *bandgap* para amostra de SnO_2 dopado com 4% de Eu 74

Figura 30. Espectro de absorção óptica na região do UV-Vis-NIR para filme fino de GaAs com espessuras de 323,6 nm e 396,7 nm 75

Figura 31. Valor do *bandgap* para filmes finos de GaAs com espessuras de 323,6 nm e 396,7 nm 76

Figura 32. Espectro de absorção óptica na região do UV-Vis-NIR para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs e para os filmes finos de SnO_2:2%Eu e GaAs com diferentes espessuras 77

Figura 33. Valor do *bandgap* de energia a partir da absorção do filme de GaAs da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs 78

Figura 34. Curvas de resistividade em função da temperatura para SnO_2:0,1%Ce. No detalhe é mostrado o gráfico de Arrhenius da medida feita no escuro 80

Figura 35. Variação da resistência do filme fotoexcitado dividida pela resistência no escuro para a amostra de SnO_2:0,1%Ce. **Detalhe:** Variação da resistência do filme fotoexcitado dividida pela resistência no escuro para a amostra de SnO_2:1%Ce..... 82

Figura 36. Decaimento da corrente fotoexcitada para filme fino de SnO_2 dopado com 0,1%Ce excitado com 513 nm 83

Figura 37. Resistência em função do tempo para filme fino de SnO_2 dopado com 0,1%Ce excitado com 513 nm, e ajuste linear 85

Figura 38. ln (slope/T) em função de T^{-1} tempo para filme fino de SnO_2 dopado com 0,1%Ce, opticamente excitado, para as temperaturas de 250K, 265K, 280K e 320K. Detalhe: para as temperaturas de 250K, 280K e 320K 86

Figura 39. Curvas de resistividade em função da temperatura para SnO_2:2%Eu. Além da medida feita no escuro, medidas com excitação no ultravioleta por uma lâmpada de deutério 88

Figura 40. Intensidade do sinal em função do comprimento de onda no sistema fonte de deutério mais o monocromador 89

Figura 41. Gráfico da intensidade da radiação UV da lâmpada de deutério em função da energia em eV 90

Figura 42. Resistividade em função da temperatura no escuro para filme fino de GaAs com espessura de 323,6 nm 92

Figura 43. Corrente em função da tensão em diferentes temperaturas para filme fino de GaAs com espessura de 323,6 nm 93

Figura 44. Resistividade em função da temperatura no escuro para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. No detalhe da figura curvas de resistividade em função da temperatura para filmes finos de SnO_2:2%Eu, GaAs (323,6 nm) e da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. As curvas foram graficadas juntas para efeito comparativo 94

Figura 45. Medida de corrente em função da tensão em diferentes temperaturas para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs 97

Figura 46. Curvas de resistividade em função da temperatura para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. Além da medida feita no escuro, medidas com excitação promovida por um laser He-Ne (628 nm), LED (440–460 nm) e laser Nd:YAG (266 nm). **Detalhe:** Ampliação da figura principal no intervalo de temperatura de 30 a 80 K 98

Figura 47. Variação da resistência do filme fotoexcitado dividida pela resistência no escuro para a amostra de SnO_2:2%Eu/GaAs 99

Figura 48. Diagrama esquemático da excitação da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs 100

Figura 49. Elétrons são excitados da camada de GaAs para o 2DEG, com o aumento da temperatura estes elétrons ocupam níveis mais altos de energia no poço de potencial até voltarem para a banda de condução, em seguida para a banda de valência do GaAs 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tamanho dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para pó de SnO_2:4%Eu, usando a equação de Scherrer 60

Tabela 2. Tamanho dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para filmes finos de SnO_2:2%Eu depositado em substrato de vidro e quartzo, usando a equação de Scherrer ... 60

Tabela 3. Tamanho médio dos cristalitos dos filmes finos de SnO_2 dopados com Ce, estimados dos dados de difração de raios X, usando a equação de Scherrer 62

Tabela 4. Tamanho médio dos cristalitos de filmes finos de GaAs estimados a partir de dados de difração de raios X, usando a equação de Scherrer 65

LISTA DE SÍMBOLOS

A = Absorbância ou Densidade Óptica

B = Alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima

E_{cap} = Altura da barreira de potencial para captura de elétrons

θ = Ângulo de Bragg

ϕ = Barreira de potencial do contorno de grão

q = Carga elétrica do elétron

α = Coeficiente de absorção

λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética

$n(t)$ = Concentração de elétrons dependente do tempo

σ = Condutividade elétrica

γ_∞ = Constante da seção de choque

k = Constante de Boltzmann

h = Constante de Planck

K_s = Constante de proporcionalidade entre a resistividade e condutividade

K = Constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas

K_c = Constante de proporcionalidade que depende de fatores geométricos

IxVxT = Corrente em função da voltagem para diversas temperaturas

N_c = Densidade de estados

DRX = Difração de raios-X

E_C = Energia da banda de condução

E_V = Energia da banda de valência

E_a = Energia de ativação do nível ionizado

E_G = Energia do *Bandgap*

$h\nu$ = Energia do fóton incidente

L = Espessura do filme fino

ν = Freqüência

ϕ_s = Função trabalho do semicondutor

ϕ_m = Função trabalho do metal

2DEG = Gás bidimensional de elétrons

hkl = Índices de Millar

I_a = Intensidade da luz absorvida no material

I_0 = Intensidade da luz incidente no material

I_r = Intensidade da luz refletida na interface do material

I_t = Intensidade da luz transmitida, após passagem pelo material

μ = Mobilidade eletrônica

n = Múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação

E_F = Nível de Fermi

E_t = Nível de impureza

N_{Def}^{+} = Número de defeitos ionizados

n_1 = Número de elétrons na banda de condução

R = Resistência elétrica

γ_n = Seção de captura termicamente ativada

t = Tamanho médio dos cristalitos

T = Temperatura

V_{th} = Velocidade térmica dos elétrons

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17

2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS MATERIAIS ESTUDADOS 20
2.1 Considerações sobre a matriz SnO_2 e os íons terras-raras Ce^{3+} e Eu^{3+} 20
2.2 Considerações sobre Arseneto de Gálio (GaAs) 25
2.3 Heterojunção SnO_2/GaAs 27

3 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS 32
3.1 Produção dos filmes finos e géis seco de SnO_2 dopado com Ce ou Eu 32
3.1.1 Preparação da suspensão coloidal 33
3.1.2 Tratamento da suspensão coloidal 34
3.1.3 Deposição dos filmes finos 34
3.2 Produção dos filmes finos de GaAs 37
3.3 Evaporação dos contatos elétricos 38

4 PRINCIPIOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 40
4.1 Caracterização Estrutural 40
4.1.1 Difração de raios X 41
4.2 Caracterização Microestrutural 43
4.3 Caracterização Óptica 44
4.3.1 Absorção Óptica 44
4.4 Caracterização Elétrica 47
4.4.1 Modelo de captura de elétrons fotoexcitados 50
4.4.2 Cálculo da Energia de ativação 53
4.4.3 Cálculo da Resistividade 56

5 RESULTADOS 57
5.1 Propriedades Estruturais 57
5.1.1 SnO_2:RE 57
5.1.2 GaAs 63
5.1.3 Heterojunções SnO_2:2%Eu/GaAs e SnO_2:0,5%Eu/GaAs 65

5.2 Propriedades Microestruturais 66
5.3 Propriedades Ópticas 72
5.3.1 SnO_2:RE 72
5.3.2 GaAs 74
5.3.3 SnO_2:2%Eu/GaAs 77
5.4 Propriedades Elétricas 79
5.4.1 SnO_2:RE 79
5.4.2 GaAs 91
5.4.3 SnO_2:2%Eu/GaAs 94

6 CONCLUSÕES 102

REFERÊNCIAS 106

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA NESTE TRABALHO 113

1 INTRODUÇÃO

Após a invenção do transistor (1948) a pesquisa em semicondutores foi uma das áreas da Física que mais se desenvolveu. Atualmente, os materiais semicondutores são extensivamente estudados devido ao seu potencial cientifico e aplicações tecnológicas. Dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor que apresenta uma banda proibida (*bandgap* ou *gap*) larga, possui alta estabilidade química e excelentes propriedades ópticas e elétricas (Wang et al., 2008), e tem sido amplamente utilizado em dispositivos diversos tais como sensores de gás (Adamowics et al., 2008; Kolmakov et al., 2003), eletrodos condutores transparentes (Goebbert et al., 1999) e dispositivos opto-eletrônicos (Terrier et al., 1997). Por outro lado, Arseneto de Gálio (GaAs) é um dos semicondutores mais importantes na indústria da microeletrônica, pois é utilizado em aplicações especiais, que exigem a interação de luz com eletricidade (Sze, 1985). Filmes finos de GaAs têm um grande número de aplicações, tais como heteroestruturas (Streit et al., 1991) e diodos emissores de luz (LEDs) (Chang, 1995), devido a alta mobilidade eletrônica e transição direta, levando elétrons a ocuparem o vale Γ, de maior mobilidade (Swart, 2004).

A incorporação de íons terras-raras em semicondutores tem crescido significativamente nos últimos anos, considerando que este tipo de material pode contribuir para inovações tecnológicas, propiciando a criação de novos dispositivos opto-eletrônicos, tais como dispositivos eletroluminescentes. Essas aplicações exigem materiais com baixa perda ótica, e dopados com elementos opticamente ativos tais como os íons terras-raras (RE), que apresentam transições radiativas em um grande intervalo de comprimento de onda. A combinação de íons terras-raras com semicondutores de *bandgap* largo induz a uma alta eficiência na emissão e traz um grande beneficio às tecnologias de comunicação óptica, desde

que efeitos devido ao choque térmico (*quenching*) são reduzidos (Ishii et al., 2003), o que permite emissão com alta eficiência quântica mesmo à temperatura ambiente.

Neste trabalho, foram produzidos filmes finos de SnO_2 dopados com os íons terras-raras Ce^{+3} e Eu^{+3}, utilizando o processo sol-gel e a técnica de deposição de molhamento (*dip-coating*), e também foram depositados filmes finos de GaAs pela técnica de evaporação resistiva. Visando combinar a incorporação do terra-rara na matriz do semicondutor óxido com um semicondutor de alta mobilidade eletrônica, foi feita a deposição de filmes finos de GaAs sobre os filmes de dióxido de estanho, criando um dispositivo simples SnO_2:RE/GaAs. Resultados deste crescimento de filmes finos de GaAs sobre filmes finos de SnO_2 dopados com íons terras-raras são apresentados aqui. Nessa proposta, combinamos a dopagem de uma matriz, que tem apresentado interessantes características de luminescência, quando dopada com íons terras-raras (Morais et al., 2002; Morais et al., 2006), com um semicondutor de alta mobilidade eletrônica depositado por uma técnica significativamente mais simples, que é a evaporação resistiva.

De modo geral, este trabalho traz uma discussão sobre o interesse em se estudar as matrizes SnO_2 e GaAs, assim como suas aplicações. Serão apresentados a forma de processamento das amostras, os parâmetros e técnicas de caracterização utilizadas, os principais resultados obtidos e conclusões. A seção 2 traz as considerações gerais sobre a matriz SnO_2 e a dopagem com os íons terras-raras, como também considerações gerais sobre o material GaAs. São discutidos os fundamentos teóricos da heterojunção SnO_2/GaAs.

A seção 3 discute os procedimentos e técnicas utilizadas para preparação da amostras. Serão descritos a produção dos filmes finos e géis secos de SnO_2 dopados com Ce ou Eu, a deposição dos filmes finos de GaAs e a evaporação dos contatos elétricos nos filmes.

A seção 4 apresenta os parâmetros e fundamentos teóricos das técnicas de caracterização utilizadas. São apresentadas as técnicas de Difração de Raios X, Microscopia

Eletrônica de Varredura e Absorção Óptica. Será descrito o Modelo de Captura de Elétrons Fotoexcitados e o cálculo utilizado para obter a Energia de Ativação de níveis profundos de energia de defeitos presentes nos materiais. Os principais resultados obtidos são apresentados na seção 5, juntamente com a discussão das propriedades analisadas e finalmente na seção 6 apresentamos nossas conclusões sobre o trabalho desenvolvido.

2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS MATERIAIS ESTUDADOS

Nesta seção serão apresentados alguns aspectos fundamentais sobre a matriz SnO_2 e sua dopagem com terras-raras, como também sobre a matriz de GaAs. Discutiremos o que é esperado quando estas duas matrizes são colocadas em contato formando uma heterojunção. Serão mostrados também os aspectos relevantes na produção dos materiais utilizados, bem como suas aplicações tecnológicas.

2.1 Considerações sobre a matriz SnO_2 e os íons terras-raras Ce^{3+} e Eu^{3+}

Dióxido de estanho vem sendo amplamente utilizado para fabricar dispositivos sensores de gás (Adamowics et al., 2008; Kolmakov et al., 2003), mas sua área de aplicação é muito vasta, como em coletores solares, dispositivos opto-eletrônicos (Terrier et al., 1997), na proteção de células fototérmicas, onde permite a conversão da radiação solar em aquecimento (Kambe et al, 2006), entre outros.

SnO_2 comporta-se como um material semicondutor do tipo-n devido à formação de vacâncias de oxigênio e a presença de átomos de estanho intersticiais em seu processamento, que agem como doadores de elétrons na matriz. Possui um *bandgap* de energia largo, variando entre 3,5-4,0 eV (Ray et al., 1998; Terrier et al., 1997).

De modo geral, filmes finos de SnO_2 são caracterizados por alta condutividade elétrica. As características ópticas são a alta refletividade no infravermelho e a transparência de cerca de 90% no visível (Ray et al., 1998). Devido a essa transparência, SnO_2 vem sendo extensivamente estudado devido ao crescente interesse por dispositivos à base de semicondutores transparentes (Cardoso et al., 2005).

Cristais de SnO_2 possuem um sistema cristalino tetragonal e uma estrutura do tipo rutilo (Abello et al., 1998). Sua cela unitária contém 6 átomos sendo 2 átomos de estanho e 4 de oxigênio, como mostra a Figura 1.

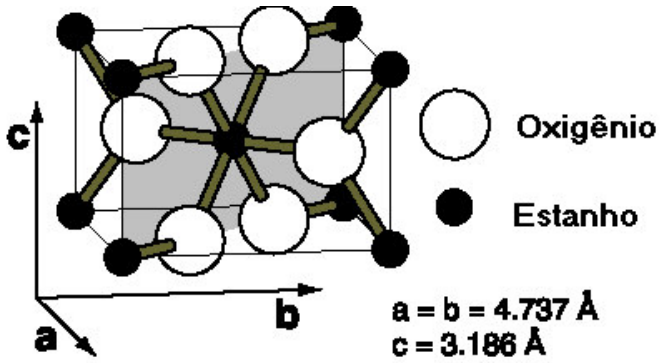


Figura 1. Esquema da cela unitária do SnO_2.

A condutividade elétrica de SnO_2 pode ser alterada através do processo de dopagem. Neste trabalho, SnO_2 é dopado com os íons terras-raras Ce^{+3} e Eu^{+3}. A diferença entre o raio iônico e a carga dos íons terras-raras e Sn^{4+} é um obstáculo para a incorporação do terra-rara na rede de SnO_2, o que gera uma baixa eficiência quântica no processo de luminescência. O raio iônico é de 0,69 Å para o Sn^{4+}, 0,947 Å para Eu^{3+} e 1,01 Å para o Ce^{3+} (Shannon, 1976). Uma das alternativas para diminuir este problema é a constituição de uma matriz de nanopartículas. Com este propósito, o processo sol-gel vem sendo bastante empregado (Gu et al., 2004 (b)).

Filmes finos policristalinos de SnO_2 produzidos via sol-gel-dip-coating são compostos basicamente por uma grande quantidade de cristalitos. De acordo com Gleiter (2000) as regiões entre cristalitos adjacentes são denominadas de contorno de grão, no caso de materiais nanoestruturados, ou seja, para materiais e/ou dispositivos com dimensões reduzidas

que são formados por partículas de tamanhos nanométricos. Utilizaremos esta definição, pois nossos resultados mostram que nossos filmes finos apresentam cristalitos nanoscópicos. O contorno de grão é uma estrutura complexa constituída por uma pequena camada de átomos desorientados, isso acontece porque nessa região ocorre a transição entre diferentes orientações nas vizinhanças dos cristalitos. Desta forma, o contorno de grão é caracterizado por um grande número de defeitos ocasionados por ligações atômicas incompletas. O processo sol-gel dá origem a cristalitos de dimensões nanoscópicas, e portanto, espera-se uma densidade alta de regiões intergranulares, levando a uma alta taxa de espalhamento de portadores de cargas, o que levaria a um aumento na resistividade elétrica.

Íons trivalentes agem como aceitadores na matriz SnO_2, levando a uma alta compensação de carga, o que justifica a alta resistividade deste material, além do tamanho nanoscópico de seus cristalitos (de 3 a 10 nm) (Morais et al., 2005), o que contribui para a diminuição da mobilidade eletrônica. Outro fator importante é que os íons terras-raras apresentam um baixo limite de solubilidade na matriz SnO_2, cerca de 0,05 % (Matsuoka et al., 1983), o excesso de dopante fica segregado no contorno de grão, contribuindo para a captura de elétrons. A introdução do dopante inibe o crescimento dos cristalitos, assim a condutividade pode ser diminuída devido à presença de um maior número de grãos e barreiras intergranulares.

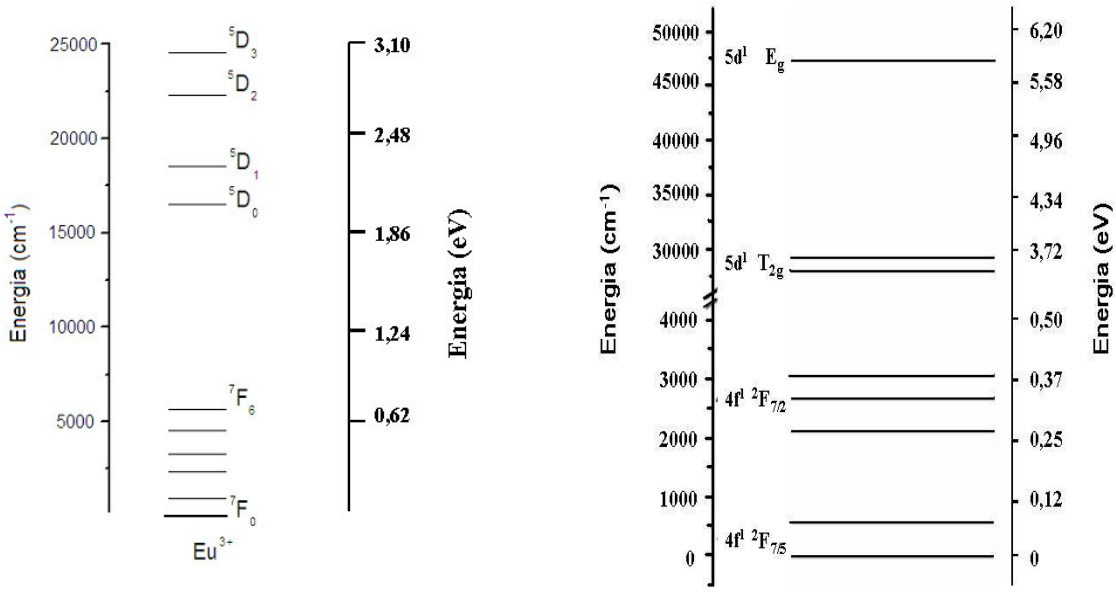
A incorporação de íons terras-raras em matrizes semicondutoras proporciona a luminescência devido às transições entre níveis internos 4*f* e é observada em vários materiais semicondutores (Coffa et al., 1994). Os elétrons f^n nestes íons encontram-se protegidos de interações com o meio. Esta proteção dos íons terras-raras é atribuída ao efeito de blindagem conferido pelos orbitais 5*s* e 5*p* mais externos e já preenchidos. Este efeito de blindagem é responsável por muitas propriedades químicas e físicas na maioria dos terras-raras. As transições mais interessantes, resultantes da emissão de luz no visível, são aquelas intra 4*f* (4*f*

$\rightarrow 4f$) (Barros et al., 2005). No entanto, o íon Ce^{+3}, que é um elemento opticamente ativo, possui configuração eletrônica no estado fundamental $4f^1$ e no estado excitado $5d^1$ (Annapurna et al., 2004; Dorembos, 2001). A absorção e as transmissões luminescentes entre esses estados são permitidas devido a transições de dipolo-elétrico, resultando em uma larga absorção na região UV e em um tempo de vida curto da luminescência. Essa transição desempenha um importante papel no desenvolvimento de materiais luminescentes na região do visível, particularmente do azul.

Já o íon Eu^{3+} possui várias transições num vasto intervalo do espectro eletromagnético. O nível $^5D_0$ é o principal nível de onde ocorrem emissões. Geralmente, as emissões ocorrem principalmente para os níveis ^7F_J(J=0,1,2,3,4), correspondendo ao intervalo entre 570-720 nm (Brito et al., 1997). Foi verificado recentemente que a matriz SnO_2 dopada com diferentes concentrações de Eu, e sob excitação a 266 nm e 488 nm, apresenta duas famílias de Eu^{3+} em SnO_2: na primeira, medidas de PL (fotoluminescência) mostram que íons Eu^{3+} estão localizados nos centros de simetria, substitucionais ao Sn^{4+} na rede, e uma outra, onde medidas de PL permitem identificar que impurezas terras-raras ocupam preferencialmente sítios assimétricos, provavelmente na superfície das partículas, devido à segregação causada pelo excesso de dopante (Morais et al., 2008 (b)). A excitação a 266 nm, para SnO_2 dopado com 0,1% e 0,5% de Eu, apresenta uma forma bem definida de espectro de fotoluminescência na região de 580-600 nm, correspondendo as transições $^5D_0$-$^7F_1$. Entretanto a emissão $^5D_0$-$^7F_2$, em torno de 610 nm apresenta baixa intensidade, indicando que o íon Eu^{3+} entra substitucional ao Sn^{4+} na matriz SnO_2. Por outro lado, a excitação do íon de Eu^{3+} com 488 nm nas amostras de SnO_2 dopado com 0,5% de Eu sugere que os íons Eu^{3+} luminescentes podem estar próximos à superfície das partículas, devido a predominância da emissão via dipolos elétricos $^5Do\rightarrow{}^7F_2$, o que significa que a emissão vem de centros de Eu^{3+} de baixa simetria. Isto também acontece nas amostras de SnO_2 dopado com 1% de Eu, mesmo para

excitação com 266 nm. O excesso de dopante deve estar tornando a transferência de energia da matriz para íons Eu^{3+} presentes da rede pouco efetiva.

A Figura 2 mostra os principais níveis de energia dos íons Eu^{3+} e Ce^{3+}, respectivamente. Para o íon Eu^{3+} as emissões ocorrem principalmente do nível $^5D_0$ para os níveis ^7F_J (J=0,1,2,3,4), as transições entre esses níveis dão origem e emissões no vermelho. Já no íon Ce^{+3}, as principais emissões ocorrem do nível excitado $5d^1$ (E_g e T_{2g}) para o nível fundamental $4f^1$ ($^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$), tais transições dão origem a emissões no azul (Annapurna et al., 2004).



a) b)

Figura 2. Níveis de energia dos íons a) Eu^{3+} (adaptado de Dieke, 1968) e b) Ce^{3+} (adaptado de Tanner et al., 2003).

2.2 Considerações sobre Arseneto de Gálio (GaAs)

Arseneto de Gálio (GaAs) foi reconhecido como um material semicondutor com performance superior ao do silício nos fins dos anos 70 (Sze, 1985). GaAs é um dos semicondutores mais importantes na indústria da microeletrônica, é amplamente utilizado para fabricação de dispositivos fotovoltaicos, heteroestruturas (Streit et al., 1991), lasers semicondutores (Yang et al., 1999) e diodos emissores de luz (LEDs) (Chang, 1995). GaAs é um semicondutor composto III-V, que é a combinação dos elementos (Ga) da coluna III e arsênio (As) da coluna V da tabela periódica, possui estrutura cristalina *zincblende* como mostra a Figura 3.

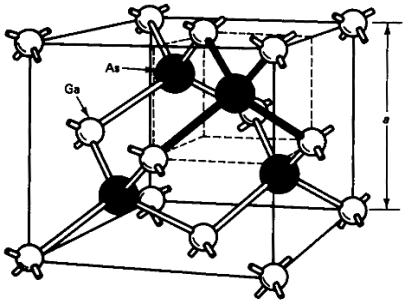


Figura 3. Estrutura *Zincblende* (Sze, 1985)

À temperatura ambiente, GaAs monocristalino possui *bandgap* de 1,42eV (Swart, 2004), e é um semicondutor de *gap* direto, pois a transição da banda de valência para a banda de condução não requer uma mudança no momento do cristal (não há necessidade da participação de fônons). Esta diferença entre estrutura de banda direta e indireta é muito importante para diodos emissores de luz e lasers semicondutores (Sze, 1985). Nestes dispositivos, é necessária a utilização de semicondutores de *bandgap* direto para geração

eficiente de fótons. Um fóton incidente pode excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução diretamente, sem necessidade de absorção ou emissão de fônons, permitindo que GaAs seja usado em fotodetectores. A Figura 4 apresenta um esquema para transição direta do GaAs.

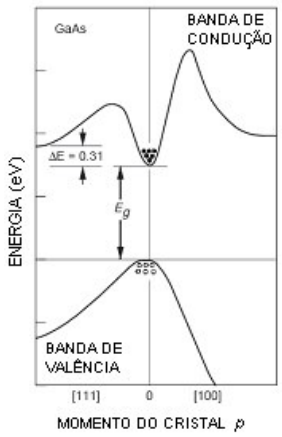


Figura 4. Diagrama da energia em função do momento para o GaAs com *gap* direto (Sze, 1985).

O material que produzimos pela técnica de evaporação resistiva tem características fundamentalmente amorfas. Por volta de 1980 surgiram os primeiros estudos de GaAs amorfo preparados por técnicas semelhantes às utilizadas na preparação do a-Si e a-Ge. Contudo, o material obtido não apresentava boas propriedades opto-eletrônicas, tinha alta densidade de estados e *bandgap* muito baixo, além de uma condutividade térmica muito baixa. Isso desestimulou as pesquisas com GaAs amorfo. Estudos recentes mostraram que é viável obter GaAs, por evaporação flash, de qualidade opto-eletrônica próxima aos do a-Si:H e a-Ge:H (Campomanes et al., 2002a). Estes estudos têm motivado o surgimento de novas pesquisas sobre este material, e novas técnicas têm sido utilizadas.

Diversos métodos de deposição de GaAs têm sido desenvolvidos, e as possibilidades de crescimento com controle da espessura e composição levam a uma grande gama de materiais com as mais diversas propriedades (Castro et al., 2004). Entre os métodos de preparação de filmes de GaAs destacam-se a evaporação flash (Campomanes et al., 2002b), deposição por rf-magnetrom *sputtering* (Hirasawa et al., 1995), MOCVD (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) (Heinrichsdorff et al., 1996), e Epitaxia por feixe molecular (MBE) (Semenzato, 2002; Streit et al., 1991).

Neste trabalho, preparamos os filmes finos de GaAs por evaporação resistiva, que é uma técnica que começou a ser usada recentemente com este propósito (Castro et al., 2004), e que tem apresentado propriedades interessantes, as quais merecem uma investigação mais aprofundada.

2.3 Heterojunção SnO_2/GaAs

Conforme já mencionado, a pesquisa em semicondutores foi uma das áreas da Física que mais se desenvolveu após a invenção do transistor em 1948 (Bardeen et al., 1948). Em meados da década de 70 o conceito de heteroestrutura, ou seja, a união de materiais diferentes deu outro grande impulso a Física, mas de um modo geral, influenciando não somente a área de semicondutores. O grande desenvolvimento das heteroestruturas se deve a facilidade de controle das propriedades elétricas e ópticas em conseqüência da flexibilidade da estrutura de bandas (Singh, 1993).

Em 1969, Esaki e Tsu propuseram uma heteroestrutura que separava os elétrons de condução das impurezas ionizadas, de forma a reduzir o espalhamento Coulombiano e, consequentemente, aumentar a mobilidade dos portadores de carga. Dingle e colaboradores, em 1978 comprovaram experimentalmente esse aumento de mobilidade eletrônica em

heteroestruturas utilizando super-redes com dopagem modulada, representadas esquematicamente na Figura 5, onde somente o material de maior largura de banda proibida é dopado, tipo n.

Figura 5. Representação esquemática de super-redes de dopagem modulada para uma heteroestrutura AlGaAs/GaAs, onde os sinais positivos indicam os doadores ionizados, enquanto que os sinais negativos indicam os elétrons transferidos

Todo o grande avanço observado acerca dos dispositivos semicondutores a partir de meados da década de 70 só se tornou possível graças ao desenvolvimento das técnicas de MBE (Streit et al., 1991) e MOCVD (Heinrichsdorff et al., 1996), que visam a fabricação de estruturas de heterojunções de semicondutores dos grupos III-V entre outros. Além disso, o domínio destas técnicas possibilitou o crescimento epitaxial de finas camadas de compostos semicondutores com capacidade de controle da espessura das camadas em escala atômica, permitindo a implementação de transistores de heterojunção.

As heterojunções semicondutoras têm sido crescidas tanto para o estudo de propriedades físicas fundamentais, como para implementar dispositivos ópticos e/ou eletrônicos. Nestas estruturas, camadas de diferentes compostos são utilizadas, por exemplo, para confinamento de portadores, através de uma barreira de potencial. As interfaces entre um

composto e outro podem afetar fortemente as propriedades ópticas e eletrônicas de interesse nestas heterojunções.

Em 1978, Wang e Legge estudaram pela primeira vez a heterojunção SnO_2/GaAs formada pela técnica de deposição por vapor químico. Os resultados mostram que as heterojunções (n-n) SnO_2-GaAs, (n-p) SnO_2-GaAs apresentam um efeito fotovoltaico, podendo ser utilizadas para fabricação de células solares.

Na Figura 6 temos um esquema do diagrama de bandas de energia para os semicondutores utilizados neste trabalho, ou seja, SnO_2 e GaAs, que possuem *gaps* diferentes de energia, e a estrutura de bandas resultante quando esses materiais semicondutores passam a constituir uma heterojunção. A junção metalúrgica desses dois materiais originará uma descontinuidade nos perfis das bandas de condução e de valência, portadores migram de um material para outro até que a condição de equilíbrio (igualdade do nível de Fermi de ambos os lados) seja alcançada, resultando no curvamento das bandas na região da interface.

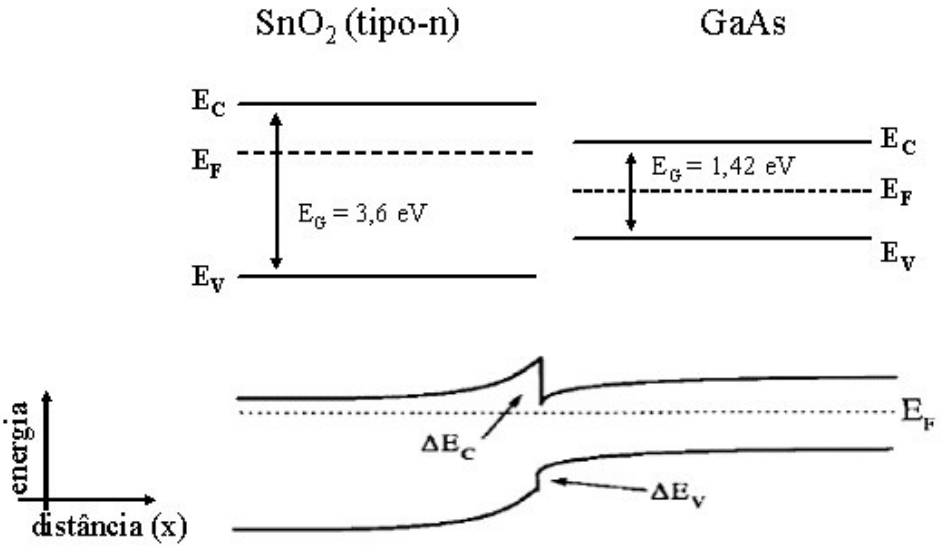


Figura 6. Diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs; (a) os dois semicondutores separados, caracterizados pelos seus respectivos níveis de Fermi e *gaps* de energia; (b) quando unidos, ocorre a transferência de cargas até que a condição de equilíbrio seja alcançada.

Quando os semicondutores não estão em contato, Figura 6(a), as bandas são planas e cada material possui um potencial químico bem definido. Quando colocados em contato, Figura 6(b), surge uma descontinuidade na banda de condução, como consequência da diferença de afinidade eletrônica entre os dois materiais. Isso resulta em uma transferência de carga, produzindo uma região com elevada concentração de elétrons na interface. A separação espacial entre átomos doadores e elétrons de condução da origem a um campo elétrico não-uniforme, e também à formação de um poço quântico, com a presença de um gás de portadores com alta mobilidade (do inglês *two dimensional electron gas* – 2DEG), ou seja, um canal bidimensional, onde os elétrons ficam confinados. Isso está melhor exemplificado na Figura 7.

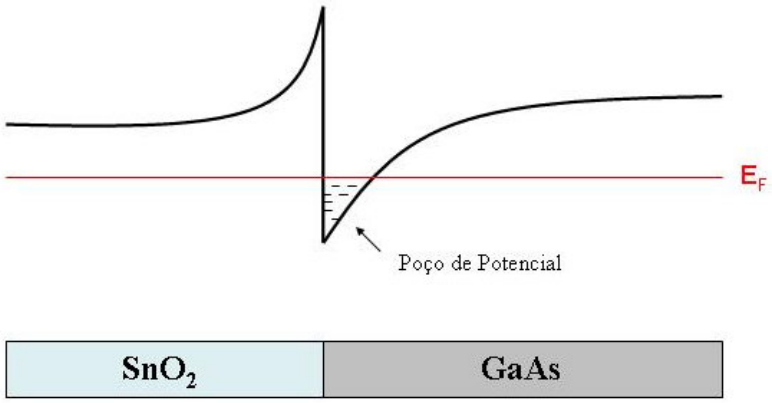


Figura 7. Perfil esquemático da banda de condução pra a heterojunção SnO_2/GaAs. Quando os materiais são postos em contato a transferência de carga induz um encurvamento da banda de condução.

Os portadores confinados nas vizinhanças de junções semicondutoras apresentam um caráter dinamicamente bidimensional (Ando et al., 1982), pois os elétrons podem apresentar níveis de energia quantizados em uma das dimensões espaciais, enquanto são livres

para mover-se nas outras duas dimensões. Os elétrons responsáveis pelo fenômeno de condução são fornecidos pela camada de SnO_2 que é naturalmente de tipo-n devido a vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho. São estes elétrons que deverão se alojar no lado do GaAs da heterojunção, produzindo um encurvamento no diagrama de bandas de energia, mostrado esquematicamente na Figura 7. Esta configuração confere grande mobilidade ao gás eletrônico bidimensional, uma vez que os portadores confinados ao canal 2DEG e as impurezas doadoras encontram-se espacialmente separados, levando a uma redução no espalhamento Coulombiano.

O confinamento de portadores de carga em poços quânticos altera completamente a natureza do movimento dos portadores, pela existência de estados de energia quantizados, que modificam os mecanismos de espalhamento e afetam as propriedades de transporte.

3 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta seção será apresentado o processamento das amostras bem como as técnicas empregadas. Serão descritas a produção dos filmes finos e géis secos de SnO_2 dopado com Ce ou Eu, a deposição dos filmes finos de GaAs e a evaporação dos contatos elétricos nos filmes.

3.1 Produção dos filmes finos e géis secos de SnO_2 dopado com Ce ou Eu

Filmes finos de SnO_2 podem ser preparados por diversas técnicas diferentes, tais como deposição por vapor químico (Brown et al., 2000), evaporação (Katti et al. 2003), *sputtering* (Chowdhuri et al., 2003) e *sol-gel-dip-coating* (Gong et al., 2006). Para preparar os filmes finos de SnO_2 foi empregada neste trabalho, a técnica sol-gel *dip-coating*, que é uma técnica que consiste na imersão de um substrato em uma suspensão coloidal a uma velocidade controlada, e em seguida, retirado à mesma velocidade, normalmente à temperatura ambiente. O sol-gel é um processo químico utilizado para síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, sol, e subseqüente formação de um material em fase dupla, ou seja, um sólido ocupado com um solvente, gel úmido (Geraldo, 2001). A técnica sol-gel é uma técnica amplamente utilizada para a preparação de filmes finos de SnO_2. Os benefícios do processo sol-gel são diversos: baixa temperatura de reação, fácil deposição, uniformidade de dopagem e baixo custo (Gong et al., 2006). Filmes finos de SnO_2 preparados por sol-gel são compostos basicamente por uma combinação de pequenos cristalitos de dimensões nanoscópicas (Morais et al., 2005; Gu et al., 2004(b)).

3.1.1 Preparação da Suspensão Coloidal

Para a dopagem com Ce partiu-se dos precursores Tetracloreto de Estanho Penta-Hidratado $SnCl_4.5H_2O$ e Nitrato de Cério Hexa-Hidratado $Ce(NO_3)_3.6H_2O$. Foi preparada uma solução aquosa de 0,5 molar de $SnCl_4.5H_2O$ e adicionado a ela uma quantidade suficiente de $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ para obter uma concentração final de 0,1% e 1% em mol do dopante em relação ao SnO_2.

Para a dopagem de SnO_2 com Eu partiu-se da dissolução de Eu_2O_3 em HCl, adicionou-se a quantidade desejada a uma solução aquosa 0,25 molar de $SnCl_4.5H_2O$ para a dopagem com 0,5% e 2% em mol e 0,5 molar para a dopagem com 4% em mol.

Em ambos os casos adiciona-se NH_4OH (concentrado) até elevar o pH a 11, sob agitação por meio de uma barra magnética, em seguida a suspensão foi colocada em membranas permeáveis mais conhecidas como “saquinhos” de diálise. A suspensão foi submetida à diálise contra água destilada no caso das soluções dopadas com 0,1%Ce, 1%Ce, 0,5%Eu e 4%Eu e deionizada no caso da solução dopada com 2%Eu, por aproximadamente 10 dias, para eliminação de íons de Cl^- e NH_4^+. Ao final desse processo as suspensões de SnO_2:0,1%Ce, SnO_2:1%Ce, SnO_2:2%Eu e SnO_2:0,5%Eu apresentaram uma coloração semitransparente estando prontas para a produção dos filmes finos via *dip-coating*. A solução SnO_2:4%Eu passou pelo processo de diálise, mas esse processo não foi satisfatório, pois os saquinhos de diálise não encheram como era de se esperar. No fundo do saquinho ficou uma solução mais espessa e totalmente turva. Encerrado o processo de diálise essa parte esbranquiçada foi separada do resto da solução e deixada secar em ar em condições normais de pressão e temperatura, por aproximadamente 3 semanas, ao final desta, foram obtidos pequenos cristais secos de SnO_2:4%Eu, que foram analisados por absorção óptica e em

seguida triturados para análise na forma de pós. A Figura 8 apresenta uma imagem das amostras policristalinas descritas acima.

Figura 8. Amostra policristalina de SnO_2:4%Eu.

3.1.2 Tratamento da Suspensão Coloidal

Depois de preparada, a suspensão coloidal foi concentrada através de tratamento térmico para eliminação do dispersante (água). A suspensão foi aquecida sob agitação magnética a uma temperatura de 100°C permanecendo nesta temperatura até a eliminação de aproximadamente 70% do volume. Após esse processo, a suspensão estava pronta para a produção dos filmes finos.

3.1.3 Deposição dos filmes finos

Para a deposição da suspensão coloidal foram utilizados substratos de vidro borossilicato com espessura de aproximadamente 1,0 mm e também substratos de quartzo. Os substratos foram deixados em solução detergente 10% vol./vol. (EXTRAM MA 02 NEUTRO da MERCK) por 24 horas, este procedimento se faz necessário para eliminar possíveis

impurezas incrustadas sobre a superfície da lâmina, e em seguida foram lavados com água destilada em abundância. O excesso de água foi eliminado do substrato com auxilio de um secador serigráfico. A limpeza do substrato é importante para haver uma deposição homogênea do filme por toda a lâmina. Os filmes foram depositados a uma velocidade controlada de imersão/emersão de 10 cm/min, utilizando um controlador microprocessado MQCTL2000-MP acoplado a um deslocador programável MQBS 1/3020 da Microquímica. Em seguida as amostras foram gelatinizadas em ar por 20 minutos e tratadas por 10 minutos a 400°C em um forno EDGCON 3P. Este processo foi repetido entre cada camada até que se atingisse o número final de 10 camadas. Esta foi a seqüência utilizada por apresentar maior homogeneidade nos filmes de SnO_2 de acordo com trabalhos realizados anteriormente por nosso grupo de pesquisa (Ravaro et al., 2005). Após depositadas todas as camadas, os filmes depositados sobre substrato de vidro foram submetidos a um tratamento térmico de 550°C por 1 hora. O filme depositado em substrato de quartzo passou por diferentes temperaturas de tratamento (550ºC, 750ºC e 900ºC), por 1 hora. A seqüência utilizada para a produção dos filmes finos é mostrada na Figura 9.

Figura 9. Procedimento utilizado para a formação dos filmes finos por dip-coating.

Alguns fatores experimentais como concentração da solução, velocidade de emersão do substrato e número de camadas depositadas influenciam na espessura final dos filmes finos, o que torna imprescindível o controle desses parâmetros. Estudos feitos em filmes de SnO_2 mostram que quanto maior a velocidade de emersão do substrato, maior é a espessura dos filmes (Rizzato et al., 1998; Ray et al., 1998); da mesma forma que soluções mais concentradas também levam a filmes com maior espessura (Ray et al., 1998; Ravaro et al., 2005). A velocidade de emersão também influencia na rugosidade superficial das camadas delgadas e na rugosidade da interface substrato-depósito. O emprego de velocidades de emersão superiores a 10cm/min resulta em depósitos com elevado nível de rugosidade, assim esta seria a velocidade de emersão indicada, já que velocidades de emersão menores que 10 cm/min levam a uma menor espessura das camadas delgadas (Rizzato et al., 1998).

Medidas de MEV feitas em trabalhos anteriores (Geraldo et al., 2003) mostram que filmes finos de SnO_2 possuem espessura de aproximadamente 300 nm. No entanto estes filmes eram produzidos a partir de soluções não concentradas, por isso eles eram preparados com 30 camadas, levando um tempo muito longo para a produção, e aumentando a probabilidade de ocorrência de defeitos inter-camadas. Os filmes produzidos recentemente com 10 camadas a partir de soluções mais viscosas (concentradas em 70%) possuem espessura correspondentes a espessura dos filmes feitos com 30 camadas (sem a concentração da solução), como mostram micrografias obtidas por MEV que serão apresentadas na seção 5.2. Naturalmente, devido ao menor número de camadas, a qualidade óptica e morfológica é bem superior, além do tempo de preparo ser bastante reduzido.

Assim, este tipo de procedimento promove a deposição de camadas uniformes, e que apresentam aparentemente uma boa aderência, e a produção de filmes finos transparentes com boa qualidade óptica e elétrica.

3.2 Produção dos filmes finos de GaAs

Para produção dos filmes finos, foi utilizado Arseneto de Gálio, em pedaços, da Sigma-Aldrich, com pureza 99,999%. Para evaporação, pedaços de GaAs foram triturados, sendo necessárias algumas medidas de segurança. A trituração foi feita em uma capela e foi utilizado jaleco, luvas, máscara e óculos de proteção.

Filmes finos de GaAs foram depositados sobre substrato de vidro borossilicato, sobre filmes finos de SnO_2:2%Eu e SnO_2:0,5%Eu, pela técnica de evaporação resistiva. A evaporação foi feita através de uma evaporadora BOC Edwards AUTO 500, como mostra o esquema apresentado na Figura 10. Os filmes finos depositados desta maneira naturalmente contem uma alta densidade de defeitos estruturais, além de se esperar que sejam preferencialmente amorfos. Uma das vantagens em produzir filmes pela técnica de evaporação resistiva é a simplicidade do sistema utilizado se comparado a outros sistemas mais complexos, como por exemplo, *sputtering*, no qual a deposição é feita em atmosfera controlada (na maioria das vezes argônio) (Iwamoto, 2007; Pereira et al., 2003), ou ainda em relação a sistemas de deposição de filmes monocristalinos, tais como Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) (Streit et al., 1991).

A evaporação resistiva ocorre quando uma corrente alta passa através de um cadinho ou filamento, onde se encontra o material a ser evaporado. No caso da evaporação do GaAs utilizamos cadinhos de Mo a principio, entretanto este tipo de cadinho não é indicado para a evaporação deste material. Assim, na evaporação de GaAs sobre o filme fino SnO_2:0,5%Eu, preparado mais recentemente, utilizamos cadinho de W, mais adequado para este tipo de evaporação (KURT J. LESKER COMPANY). Todo o processo de evaporação é feito em uma câmara com baixa pressão, da ordem de 10^{-6} mBar.

O valor da corrente aumentou lentamente, ocasionando um aumento de temperatura dentro da câmara, particularmente do cadinho, até um ponto onde o material inicia o processo de sublimação. A evaporadora possui um sistema de rotação das amostras, garantindo que todos os substratos recebam quantidades iguais de material e que os filmes contenham espessuras muito próximas. A evaporadora possui um sensor de quartzo que mede a taxa de evaporação do material, assim a espessura dos filmes pode ser estimada.

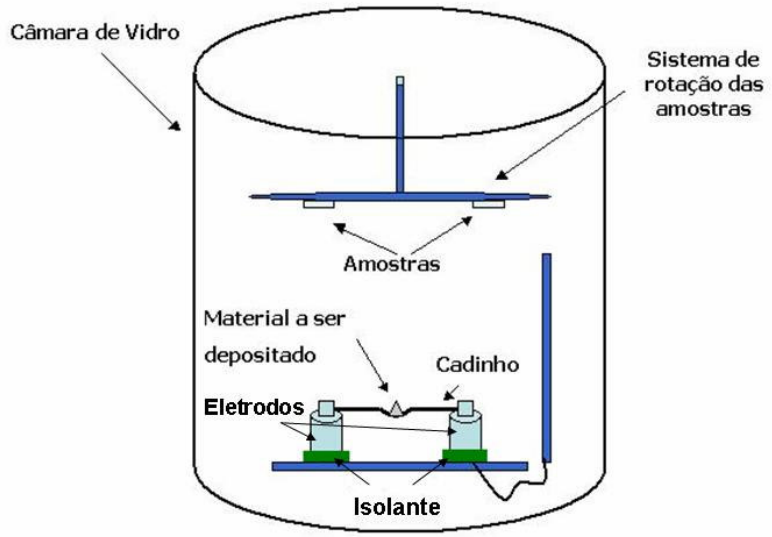


Figura 10. Diagrama esquemático do sistema de evaporação resistiva.

3.3 Evaporação dos contatos elétricos

Para realizar as medidas de caracterização elétrica nos filmes finos de SnO_2, GaAs e na heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs foi necessário a evaporação de contatos elétricos sobre a superfície dos filmes. O processo foi realizado através de evaporação resistiva do metal estanho (Sn) nos filmes de SnO_2 e índio (In) nos filmes de GaAs e no dispositivo SnO_2:2%Eu/GaAs, utilizando a mesma evaporadora (BOC Edwards AUTO 500) apresentada

na Figura 10, com pressão da ordem de 10^{-6} mBar. Foi utilizada uma massa de aproximadamente 0,1g de Sn e 0,3g de In, que foi acomodada em cadinhos de molibdênio.

Os contatos foram evaporados em formato retangular e dispostos paralelamente na superfície do filme. Foi utilizada uma "máscara de sombra" a fim de padronizar em todos os filmes o mesmo formato e a mesma distância entre os contatos. A Figura 11 mostra uma vista lateral da geometria da amostra de SnO_2:2%Eu/GaAs com contatos de In. A geometria das amostras de SnO_2 e GaAs são similares a esta.

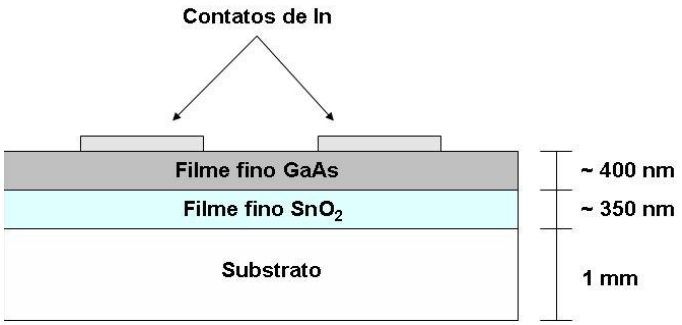


Figura 11. Vista lateral da amostra com contato.

Após a evaporação dos contatos, as amostras de SnO_2 foram submetidas a um tratamento térmico de 150°C por 30 minutos e as de GaAs e SnO_2:2%Eu/GaAs a 120°C por 60 minutos, a fim de se promover a difusão do metal internamente ao filme, garantindo a formação de contatos ôhmicos. O valor da espessura dos filmes da Figura 11 foi estimado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e as micrografias correspondentes serão apresentadas na seção 5.2.

4 PRINCIPIOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta seção serão descritos os parâmetros e as técnicas utilizadas para caracterizações das amostras, ou seja, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Absorção Óptica. Além disso, são apresentados os princípios da caracterização elétrica, um dos temas centrais deste trabalho, que envolve o cálculo utilizado para obter a Energia de Ionização de defeitos e o Modelo de Captura de Elétrons Fotoexcitados que permite estimar a barreira de energia necessária que os elétrons fotoexcitados devem ultrapassar para captura pelo nível do defeito ionizado.

4.1 Caracterização Estrutural

As medidas de Difração de Raios X (DRX) foram obtidas em um Difratômetro Rigaku modelo D/MAX - 2100PC, com radiação CuK_{α} (λ = 1,5406 Å) e filtro de Ni para eliminação da radiação K_{β}. A varredura do detector foi feita a uma velocidade de 1 grau por minuto com ângulo de incidência variando de 20º a 80º, à temperatura ambiente. Foi usada uma corrente elétrica de 20 mA e um potencial de 40 KV. As medidas em filmes finos foram feitas utilizando o método de filmes finos com a radiação incidindo com um ângulo rasante fixo de 1,5 graus. Experimentos em amostras de pós (xerogéis) foram feitas utilizando o método do pó.

4.1.1 Difração de Raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que aproximadamente 1Å. São produzidos quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerado por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts, é freado ao atingir o alvo. Segundo a física clássica, a desaceleração dos elétrons, freados pelo material do alvo, causa a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética (Eisberg et al., 1979). O fenômeno da difração ocorre quando as ondas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda.

Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Um ano mais tarde, William Henry Bragg (Bragg, 1913 apud Paszkowicz, 2006) apresentou uma explicação simples para os feixes de raios X difratados por um cristal. Bragg supôs que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva. Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar d, como indicado na Figura 12.

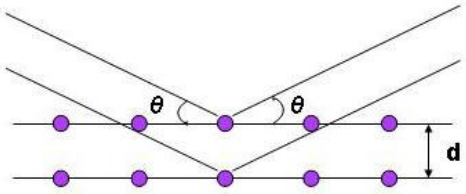


Figura 12. Representação da difração de raios X por um cristal.

Considerando dois feixes colimados de raios X, paralelos entre si, incidentes em dois planos paralelos, separados por uma distância d, a diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é $2d\ sen\theta$ onde θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ). Este fenômeno é descrito pela lei de Bragg, através da seguinte relação (Cullity et al., 1978):

$$2\ d_{hkl}\, sen\theta = n\lambda \qquad (1)$$

onde n = 1,2,3..., θ é o ângulo de incidência dos raios X, λ é o comprimento de onda dos raios X e *hkl* são os índices de Miller.

Desta forma, se o comprimento de onda dos raios X for conhecido, os espaçamentos interplanares podem ser determinados e os planos que causam a difração podem ser identificados. Assim, através da técnica de DRX é possível estudar materiais ao nível atômico, obtendo informações sobre sua estrutura cristalina.

Outro resultado importante que pode ser obtido através da difração de raios X é o tamanho médio dos cristalitos de um material. Estes podem ser determinados utilizando a equação de Scherrer (Cullity et al., 1978):

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \qquad (2)$$

onde, B é o alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (em radianos) e K é a constante de proporcionalidade que depende da geometria das

partículas, no nosso caso utilizamos o valor de 0,9, pois consideramos que o cristalito possui um formato esférico.

Neste trabalho, os resultados obtidos para o tamanho de cristalito são apenas uma estimativa da ordem de grandeza, pois não levam em conta as correções a fim de se extrair do pico de difração a contribuição do alargamento instrumental. Tais correções podem ser feitas através de um difratograma sob condições idênticas de uma amostra padrão. Somente desta forma é possível calcular com precisão o tamanho do cristalito. Através dos valores de B obtido dos difratogramas, pode-se analisar a variação da cristalinidade do material.

4.2 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) fabricado pela FEI modelo Quanta 200. A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações de detalhe da morfologia e microestrutura, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo, e mediante bobinas defletoras, percorrendo uma varredura sobre pequena região da mesma. Como consequência, uma série de sinais é emitida, de onde podem ser destacados os elétrons secundários, os quais foram utilizados neste trabalho. Estes elétrons são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra, e a área da tela do tubo. A resolução depende do sinal utilizado. De todos, os mais comuns são os elétrons secundários, que oferecem melhor resolução espacial, e também melhor visão da topografia da amostra.

Para realização das imagens, as amostras foram coladas no porta-amostra (*stub*) com tinta de prata condutora. Após a secagem da tinta de prata, foi realizada a metalização da amostra através da evaporação de Ouro em um equipamento Scancoat Six Sputter Coater da BOC Edwards, e o tempo de evaporação utilizado foi de 3 minutos.

4.3 Caracterização Óptica

A caracterização óptica das amostras foi feita através de duas etapas, sendo a primeira consistindo de absorção na região do UV ao visível e a segunda de UV-Vis-NIR (Ultravioleta, Visível e Infravermelho próximo). O espectro de absorção na região do UV ao visível foi obtido utilizando um espectrofotômetro Cary 1G da VARIAN, na região espectral 200-900 nm, em colaboração com a Profª. Drª. Lígia de Oliveira Ruggiero. O espectro de absorção na região do UV-Vis-NIR foi obtido usando um espectrofotômetro Cary 5000 da VARIAN, na região espectral 200-3000 nm, em colaboração com o Dr. Marcelo Nalin, no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff. Tais medidas foram realizadas em amostras policristalinas, conforme mostradas na Figura 8 (seção 3.1.1), de SnO_2:4%Eu para observar possíveis transições de Eu, em filmes finos de GaAs e na heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs para avaliar as propriedades dos materiais investigados.

4.3.1 Absorção Óptica

A medida de absorção óptica é uma das técnicas experimentais mais utilizadas com a finalidade de se estudar as propriedades ópticas da matéria.

Quando a luz interage com os elétrons ou com a rede cristalina de um material, podem ocorrer diversos fenômenos ópticos, ou seja, parte da radiação pode ser transmitida através do meio material, parte pode ser absorvida e ainda uma parte pode ser refletida na interface entre os dois meios. Ao passar de um meio material para outro, os fótons tem suas velocidades alteradas, ocorrendo a refração (Askeland et al., 1994). Estes fenômenos estão representados na Figura 13.

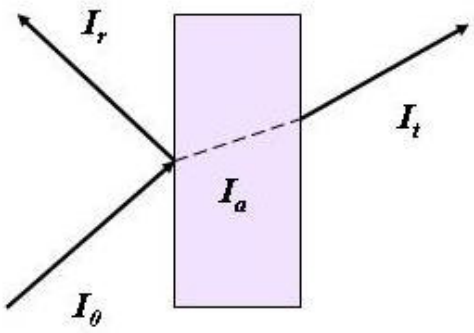


Figura 13. Interação da luz com um material hipotético.

A intensidade do feixe incidente (I_0) pode ser escrita como,

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \qquad (3)$$

onde I_r é a intensidade da luz refletida, I_a é a intensidade da luz absorvida e I_t é a intensidade da luz transmitida.

Da equação 3 verifica-se que a intensidade do feixe diminui ao atravessar o material. A parte do feixe que não é refletida ou é absorvida ou transmitida. Entende-se por absorção óptica como o decaimento da intensidade do feixe incidente ao atravessar um meio

material. A fração do feixe que é absorvida está relacionada à espessura do material (Askeland et al., 1994) e a forma com que ocorre a interação. Ao entrar no material, a intensidade do feixe diminui, e ao sair é denotada por I_t. Assim:

$$I_t = I_0 e^{-\alpha L} \qquad (4)$$

onde L é a espessura do material e α é o coeficiente linear de absorção que pode ser escrito como (Li, 1996):

$$\alpha = \frac{2{,}3026 \times A}{L} \qquad (5)$$

Muitos espectrofotômetros indicam absorbância em função do comprimento de onda. A absorbância A ou "densidade óptica" é dada por (Dyer, 1969):

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} \qquad (6)$$

Através dos espectros de absorção pode-se estimar o valor do *gap* de energia para os materiais em estudo. Desta forma o espectro de absorção pode ser ajustado pela seguinte equação:

$$(\alpha h\nu)^{2/y} = C\,(h\nu - E_g) \qquad (7)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade, E_g é a energia do "gap" e y é um número inteiro que tem valores específicos para transições diretas (y = 1) e indiretas (y = 4). Desta forma utilizaremos y = 1 para calcular a energia do *gap* do GaAs e y = 4 para o SnO_2 (Mulvaney, 1990), assumindo-se que suas transições fundamentais (*gap*) sejam direta e indireta, respectivamente.

Construindo-se um gráfico de $(\alpha h\nu)^{2/y}$ em função de $h\nu$, obtém-se E_g pela extrapolação da tangente da parte linear da curva até o eixo das abscissas.

4.4 Caracterização Elétrica

Foram caracterizados eletricamente filmes finos de SnO_2 dopados com Ce e Eu, filme fino de GaAs e a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. As propriedades de condução elétrica dos filmes finos foram estudadas utilizando técnicas de medidas como corrente em função da voltagem a várias temperaturas (IxVxT), resistência em função da temperatura (RxT) e decaimento da corrente fotoexcitada. Esses experimentos foram feitos sob vácuo (pressão da ordem de 10^{-5} torr), utilizando dois criostatos para variação da temperatura: I) criostato da APD Cryogenics ligado a um controlador de temperatura da Lake Shore A330, operando entre 10 e 300 K, com precisão de 0,05 grau, II) criostato da Janis Research o qual opera entre 10 e 480 K, ligado a um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronics com a mesma precisão. Em ambos os casos o abaixamento de temperatura é obtido através de circuito fechado de gás He, operado por um compressor, que é refrigerado com água resfriada. A leitura do sinal elétrico foi obtida com o auxílio de um eletrômetro Keithley modelo 617.

Excitação com luz em medidas de decaimento da corrente fotoexcitada foi promovida através de uma lâmpada de tungstênio-halogeneto alcalino, da marca Oriel, modelo 68942 que possui uma potência máxima de 250 W. A radiação da lâmpada atravessa

um filtro de interferência de comprimento de onda 513 nm, com 9 nm de largura a meia altura do pico de intensidade. Este procedimento evita a excitação de pares elétron-buraco, pois o comprimento de onda necessário para essa excitação deve ser abaixo do *bandgap* do SnO_2 (aproximadamente 350 nm). Depois de excitada a amostra por 15 minutos, com corrente de 10,5 A no filamento de tungstênio, a fonte de luz foi removida, e então o decaimento da corrente elétrica em função do tempo foi avaliado.

A Figura 14 apresenta o espectro de transmitância do filtro de interferência com comprimento de onda 513 nm, com 9 nm de largura a meia altura do pico de intensidade.

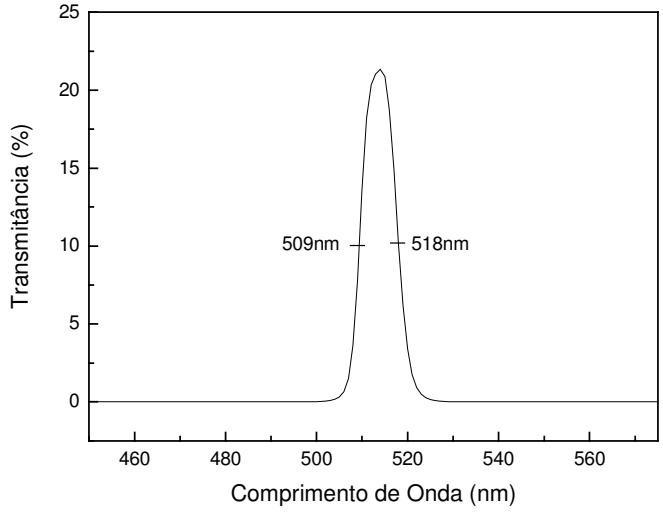


Figura 14. Espectro de transmitância do filtro de interferência com intensidade máxima a 513 nm, e 9 nm de largura a meia altura.

Medidas de resistência em função da temperatura em filmes finos de SnO_2:2%Eu foram feitas sob incidência de radiação ultravioleta, obtida através de uma lâmpada de deutério. A amostra foi excitada de duas formas: I) à temperatura de aproximadamente 23 K, a amostra foi excitada por 5 minutos, após remoção da iluminação esperamos 1 minuto para

estabilização do sistema, em seguida foi realizada a medida de RxT no escuro, II) a amostra foi excitada durante todo o experimento. Além das medidas descritas acima, o mesmo procedimento foi realizado num outro experimento, onde foi utilizada uma lente de vidro borossilicato BK7 para focar a radiação incidente.

Na Figura 15 é apresentado o espectro de transmitância para a lente de vidro borossilicato BK7 na região do UV (200-400 nm), utilizada em algumas medidas com excitação promovida por uma lâmpada de deutério.

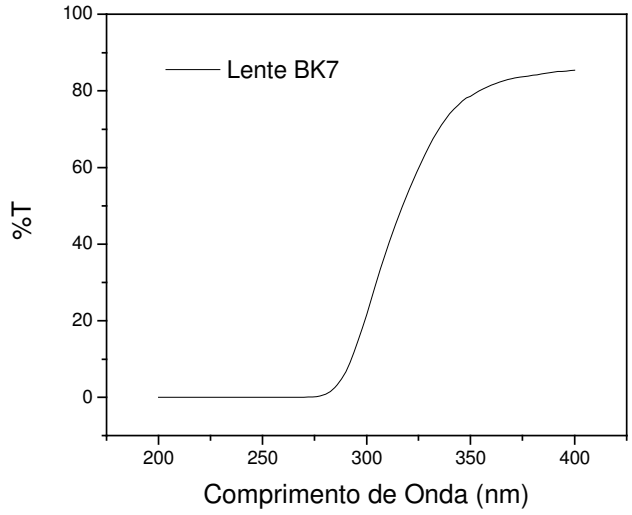


Figura 15. Espectro de transmitância para lente de vidro borossilicato BK7 na região do UV.

Observa-se da Figura 15 que a lente de vidro BK7 corta uma parte da radiação em uma faixa de 200-280 nm. Entretanto a partir de 280 nm ocorre um aumento na transmitância chegando a 85% em 400 nm.

A Figura 16 apresenta um gráfico da intensidade da lâmpada de deutério em função do comprimento de onda, que foi obtida com o auxílio de um monocromador da Oriel e uma grade de difração holográfica (ultravioleta).

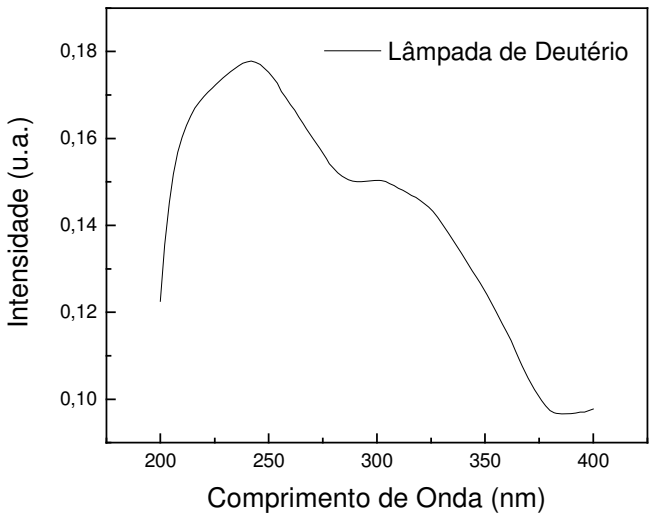


Figura 16. Medida da intensidade da lâmpada de deutério em função do comprimento de onda.

A lâmpada de deutério tem um máximo de intensidade em 240 nm, Figura 16. Entretanto acima de 280 nm, ou seja, quando a lente de vidro tem boa transmitância, a lâmpada de deutério tem intensidade suficiente para excitar a amostra, como mostram os resultados que serão apresentados na seção 5.4.1.

4.4.1 Modelo de Captura de Elétrons Fotoexcitados

O equacionamento apresentado a seguir foi aperfeiçoado e aplicado recentemente em nosso grupo de pesquisa pelo Dr. Evandro Augusto de Morais (Morais, 2008), como um modelo para entender o decaimento de estados fotoexcitados em materiais policristalinos, que é o caso de nossos filmes de SnO_2. Este modelo foi aplicado com sucesso para filmes finos de SnO_2 dopado com Er^{3+}, com excitação pelo quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (266 nm) (Morais et al., 2007 (a); Morais et al., 2007 (b)), e também para dopagem com Eu^{3+}

(Morais et al., 2008 (b)). Entretanto a aplicação deste modelo para filmes finos de SnO_2 dopado com Ce^{3+} e excitado com luz abaixo do *bandgap* (513 nm) é apresentada pela primeira vez neste trabalho. Quando o filme fino de SnO_2 é iluminado a temperaturas abaixo da ambiente, há um grande aumento em sua condutividade. Se a fonte de luz é removida, é observado um decaimento dessa condutividade em função do tempo (Morais et al., 2004).

A resistência em função do tempo é dada por:

$$R(t) = (K_s.n(t).\mu.q)^{-1} \qquad (8)$$

onde K_s é uma constante de proporcionalidade entre a resistividade e condutividade, *n(t)* é a concentração de elétrons dependente do tempo, μ é a mobilidade e *q* é a carga do elétron.

O decaimento dos elétrons fotoinduzidos da banda de condução ao nível de defeito é dado por (Dobson et al., 1990):

$$\frac{dn}{dt} = -V_{th}.\gamma_n.n.N_{Def}^{+} \qquad (9)$$

onde γ_n é a seção de captura termicamente ativada, V_{th} é a velocidade térmica dos elétrons dada por $V_{th} = (3kT/m^*)^{1/2}$ e N_{Def}^{+} é o número de defeitos ionizados, que podem ser vacâncias de oxigênio ou centros gerados pelos terras-raras, porém com tempos diferentes de captura. Este modelo considera que os defeitos têm ionização simples, então $N_{Def}^{o} \rightarrow e^{-} + N_{Def}^{+}$ e $N_{def}^{+} = n$.

A seção de captura termicamente ativada γ_n é dada por (Dobson et al., 1990):

$$\gamma_n = \gamma_\infty . \exp\left(-\frac{E_{cap}}{kT} \right) \qquad (10)$$

onde γ_∞ é a constante da seção de choque e E_{cap} é a altura da barreira de potencial para captura pelos defeitos ligados às vacâncias ou aos centros do terra-rara.

A solução da equação (9) é dada por:

$$n(t) = \frac{n(0)}{\left[1 + n(0).C_1.t\right]} \qquad (11)$$

onde $C_1 = V_{th}.\gamma_n$. Considerando que a mobilidade é dominada pelo espalhamento no contorno de grão e que o espalhamento por fônons e impurezas ionizadas é secundário, a mobilidade é dada por (Shanthi et al., 1981):

$$\mu = A.T^{-1/2}.\exp\left(-\frac{\phi}{kT} \right) \qquad (12)$$

onde A é uma constante e ϕ é a barreira de potencial do contorno de grão. Substituindo as equações (11) e (12) na equação (8), obtém-se:

$$R(t) = \frac{T^{1/2}.\exp\left(\frac{\phi}{kT} \right).\left[1 + n(0).C_1.t\right]}{K_s.A.q.n(0)} \qquad (13)$$

Assim, *R(t)* deve ser linear em função do tempo para uma temperatura fixa. Calculando a primeira derivada e chamando-a de *slope* (inclinação), obtém-se:

$$\frac{dR}{dt} = slope = K_f.T.\exp\left[-\frac{E_{cap}-\phi}{kT}\right] \qquad (14)$$

onde K_f é $[\gamma_\infty(3k/m^*)^{1/2}.(K_s.A.q)^{-1}]$. Dividindo ambos os lados da equação (14) por T e aplicando a função ln, chega-se a equação de uma reta:

$$\ln\left(\frac{slope}{T}\right) = \ln K_f - \frac{E_{cap}-\phi}{kT} \qquad (15)$$

Desta forma, um gráfico de ln (*slope*/T) em função de 1/*T* dá a quantidade (E_{cap} - ϕ) diretamente da inclinação da curva. É importante ressaltar que este modelo de captura de elétrons fotoexcitados implica na existência de algum tipo de relaxação da rede, que se traduz na magnitude da barreira de captura (E_{cap}).

4.4.2 Cálculo da Energia de Ativação

Uma armadilha pode atuar como um centro de recombinação de elétrons e buracos em semicondutores por diversos modos, entre eles, captura de elétrons, captura de buracos, emissão de elétrons e emissão de buracos. Dióxido de estanho não dopado é um semicondutor do tipo-n cuja impureza dominante é um átomo doador. Quando dopado com os íons terras-raras Ce^{3+} e Eu^{3+}, esses íons atuam como aceitadores de elétrons, porém

capturando elétrons da banda de condução, caracterizando-se como níveis profundos e induzindo uma alta compensação de carga, já que SnO_2 é naturalmente do tipo-n.

A concentração de elétrons na banda de condução (n_1) é função do nível da impureza (E_t) no diagrama de bandas de energia, dado por (Sze, 1985):

$$n_1 = N_c.\exp[(E_t - E_c)/kT] \qquad (16)$$

onde, N_c é a densidade de estados e k a constante de Boltzmann. A Figura 17 apresenta o diagrama de bandas de energia, onde E_c é a energia da banda de condução, E_v é a energia da banda de valência e E_t é o nível de impureza.

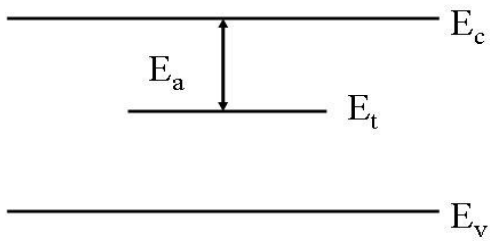


Figura 17. Diagrama de bandas de energia mostrando a posição do nível de impureza dentro do *bandgap.*

De acordo com a Figura 17, podemos chamar $(E_t - E_c) = -E_a$, onde E_a é a energia de ativação do nível ionizado, temos então:

$$n_1 = N_c.\exp[(-E_a)/kT] \qquad (17)$$

Considerando que a condutividade da amostra é proporcional a concentração de elétrons livres, pode ser mostrado que:

$$1/R = qK_c.\exp(-E_a/kT) \qquad (18)$$

Onde K_c é um fator que depende da forma do contato, da mobilidade eletrônica e concentração efetiva de estados, o que em primeira aproximação, pode ser assumido como constante para pequenos intervalos de temperatura.

Portanto, a energia de ativação E_a do nível ionizado próximo da temperatura ambiente pode ser obtida através do gráfico de Arrhenius dos dados de resistência em função da temperatura. Graficando $\ln(1/qR)\ x\ (1000/T)$ para pequenos intervalos de temperatura, pode-se obter uma reta cujo coeficiente angular é - E_a/k .

Ou seja,

$$E_a = -tg\,\alpha.10^3.k \qquad (19)$$

O valor da energia de ativação obtida em um intervalo pequeno de temperatura, próxima da ambiente, é referente a níveis profundos de energia. O surgimento dos níveis profundos ocorre devido à dopagem com íons terras-raras Ce^{3+} e Eu^{3+} na matriz SnO_2, que atuam como aceitadores de elétrons, capturando elétrons da banda de condução, como já observado. Entretanto a curva obtida do gráfico de $\ln(1/qR)\ x\ (1000/T)$ pode ser dividida em vários níveis de energia, para diferentes intervalos de temperaturas, dependendo de seu formato.

4.4.3 Cálculo da Resistividade

A partir das medidas de resistência em função da temperatura, foi possível obter o gráfico da resistividade em função da temperatura com o auxílio da equação 20.

$$R = \frac{\rho\, l}{A} \qquad (20)$$

Onde:

$R \rightarrow$ resistência elétrica (Ω)

$\rho \rightarrow$ resistividade (Ω.cm)

$l \rightarrow$ distância entre os contatos elétricos do filme (0,7 cm)

$A \rightarrow$ área transversal do filme (cm^2), ou seja, espessura do filme multiplicada por sua largura (entre 1,1 e 1,2 cm)

Como discutido na seção 3.2, a espessura dos filmes de GaAs foram estimadas através de um sensor de quartzo existente no interior da evaporadora. Já a espessura dos filmes de SnO_2 e da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs foram estimados a partir de medidas de MEV, sendo assumido inicialmente o valor de 300 nm (Geraldo et al., 2003), valor que foi depois corrigido em função das medidas de MEV feitas mais recentemente, e que serão apresentadas na seção 5.2.

5 RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os principais resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho, com relação à deposição e caracterização dos filmes finos de GaAs, SnO_2 dopado com terras-raras e da heterojunção SnO_2/GaAs. Foram investigadas propriedades estruturais, ópticas e elétricas dessas amostras.

5.1 Propriedades Estruturais

A fase presente, estrutura cristalina das amostras e tamanho médio dos cristalitos foram determinados a partir de medidas de Difração de Raios X (DRX). Todos os resultados experimentais foram comparados com as fichas padrão JCPDS 41-1445 e 80-0016 (JCPDS, 2003), para o material SnO_2 e GaAs, respectivamente. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado utilizando a equação de Scherrer (2) e analisando os três picos mais intensos dos difratogramas.

5.1.1 SnO_2:RE

Filmes finos de SnO_2:2%Eu foram depositados em substrato de vidro e substrato de quartzo. Aqueles depositados em substrato de quartzo foram submetidos a temperaturas de tratamento térmico distintas (550ºC, 750ºC e 900ºC) para se avaliar a influência da temperatura na cristalinidade e tamanho médio dos cristalitos.

A Figura 18 mostra o difratograma de Raios X para filme fino de SnO_2:2%Eu depositado em substrato de vidro e tratado a 550ºC. O tratamento térmico no filme fino de

SnO_2:2%Eu depositado em substrato de vidro foi de 550ºC, pois nesta temperatura a maioria das espécies de oxigênio adsorvidas (O^- e O^{2-}) já foram eliminadas, contribuindo para o aumento da condutividade elétrica dos filmes (Yamazoe, et al., 1979), além disso, um tratamento térmico em uma temperatura mais elevada poderia amolecer o substrato, ocasionado problemas em relação a aderência do filme.

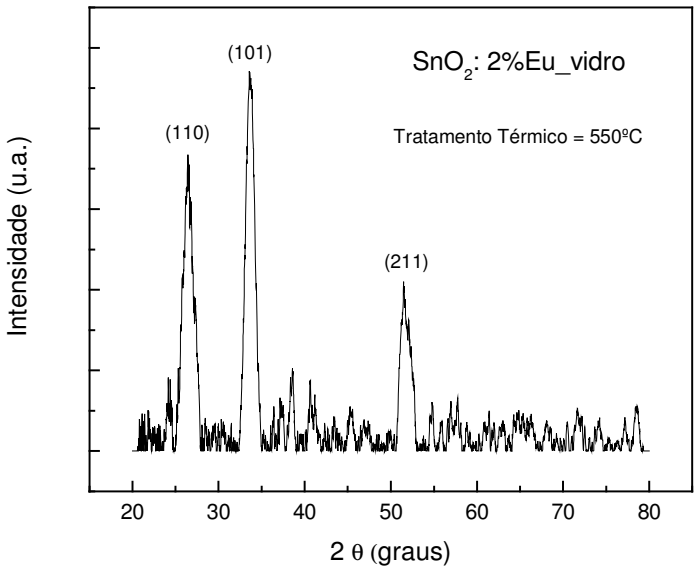


Figura 18. Difratograma de Raios X para filme fino de SnO_2:2%Eu depositado em substrato de vidro, tratado a 550ºC.

A Figura 19 apresenta o difratograma de Raios X para filme fino de SnO_2:2%Eu depositado sobre substrato de quartzo tratado a diferentes temperaturas.

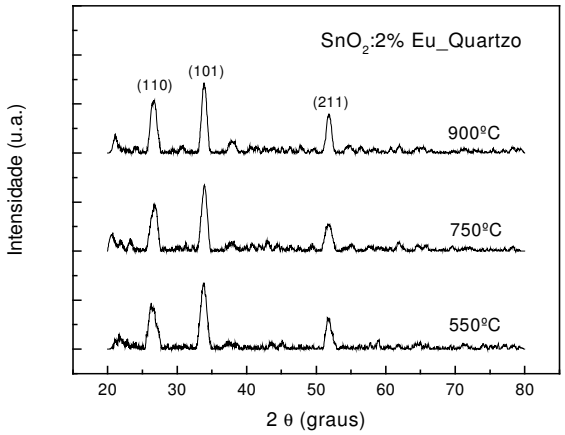


Figura 19. Difratograma de Raios X para filme fino de SnO_2:2%Eu depositado em substrato de quartzo, tratado termicamente em diferentes temperaturas.

A Figura 20 mostra resultados de DRX para pós de SnO_2:4%Eu tratados termicamente em diferentes temperaturas (400ºC, 600ºC, 800ºC, 900ºC e 1000ºC).

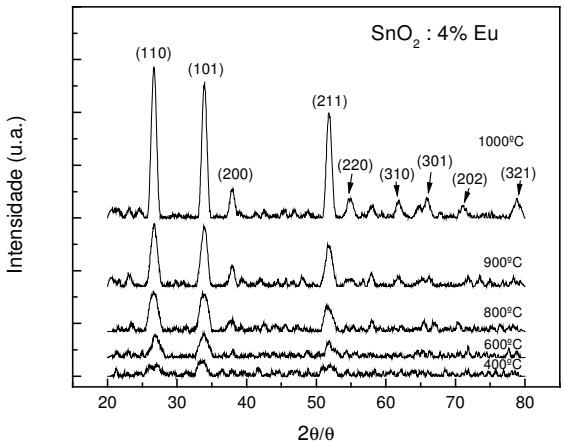


Figura 20. Difratograma de Raios X para pó de SnO_2:4%Eu, tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Comparando os difratogramas das Figuras 18, 19 e 20 com o padrão JCPDS, 41-1445, verificamos em todos os casos estrutura do tipo rutilo e fase cassiterita. Picos característicos de impurezas não são observados.

O tamanho médio dos cristalitos para pó de SnO_2:4%Eu e filmes finos de SnO_2:2%Eu depositado em substrato de vidro e quartzo, foi determinado utilizando os planos cristalinos (110), (101) e (211) e estão nas tabelas 1 e 2, respectivamente. Lembrando que para cálculo do tamanho do cristalito não foi realizada as correções a fim de se extrair a contribuição do alargamento instrumental do pico de difração.

Tabela 1. Tamanho médio dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para pó de SnO_2:4%Eu, usando a equação de Scherrer.

Amostra	**Tamanho do cristalito (nm)**			
	(110)	(101)	(211)	Média
SnO_2: 4%Eu (400ºC)	4,3	6,1	4,0	4,8
SnO_2: 4%Eu (600ºC)	5,4	6,6	5,5	5,8
SnO_2: 4%Eu (800ºC)	5,7	6,0	5,9	5,9
SnO_2: 4%Eu (900ºC)	7,6	7,6	7,5	7,5
SnO_2: 4%Eu (1000ºC)	9,3	9,7	9,8	9,6

Tabela 2. Tamanho médio dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para filmes finos de SnO_2:2%Eu depositado em substrato de vidro e quartzo, usando a equação de Scherrer.

Amostra	**Tamanho do cristalito (nm)**			
	(110)	(101)	(211)	Média
SnO_2: 2%Eu_Vidro	5,7	6,5	6,0	6,1
SnO_2: 2%Eu_Quartzo(550ºC)	6,5	7,7	9,0	7,7
SnO_2: 2%Eu_Quartzo(750ºC)	6,9	8,3	7,6	7,6
SnO_2: 2%Eu_Quartzo(900ºC)	7,7	9,4	10,3	9,1

De acordo com as Figuras 19 e 20 e os resultados apresentados na tabela 1 e 2 verifica-se que a cristalinidade do material aumenta em função da temperatura e a largura dos picos de difração diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, levando a um aumento no tamanho das partículas. Desta forma, espera-se uma melhora na condutividade do material já que com o aumento da cristalinidade a densidade de barreiras de potencial intergranulares diminui (Pineiz et al., 2008). Das Figuras 19 e 20 também é possível observar que, nas temperaturas acima de 750ºC começam a aparecer outros picos referentes à direções cristalográficas de SnO_2 de estrutura tetragonal do tipo rutilo (cassiterita), o que comprova este aumento na cristalinidade.

Analisando as Figuras 18, 19 e 20 verifica-se que o pico de maior intensidade para o pó (Figura 20) é o referente à direção (110), enquanto que para os filmes (Figuras 18 e 19) o pico de maior intensidade é o referente a direção (101). Desta forma uma análise de DRX para pó de SnO_2:4%Eu calcinados a diferentes temperaturas foi feita para avaliarmos se a temperatura de tratamento térmico tem influência na intensidade relativa dos picos de difração. Observando a Figura 20 vemos que nas temperaturas de 400ºC e 600ºC os picos mais intensos são os referentes à direção (101) e a partir de 800ºC o pico com maior intensidade é o (110). Isto deve estar relacionado com o método o qual nosso material é preparado, pois estudos com xerogéis de SnO_2:Eu preparados pelo método gel poliacrilamida (Fu et al., 2005) e calcinados a diferentes temperaturas, mostraram que esta inversão na intensidade dos picos não ocorre, ou seja, o pico mais intenso é sempre o referente a direção (110) .

A Figura 21 mostra dados de DRX para filmes finos de SnO_2 dopado com 0,1%Ce e 1%Ce.

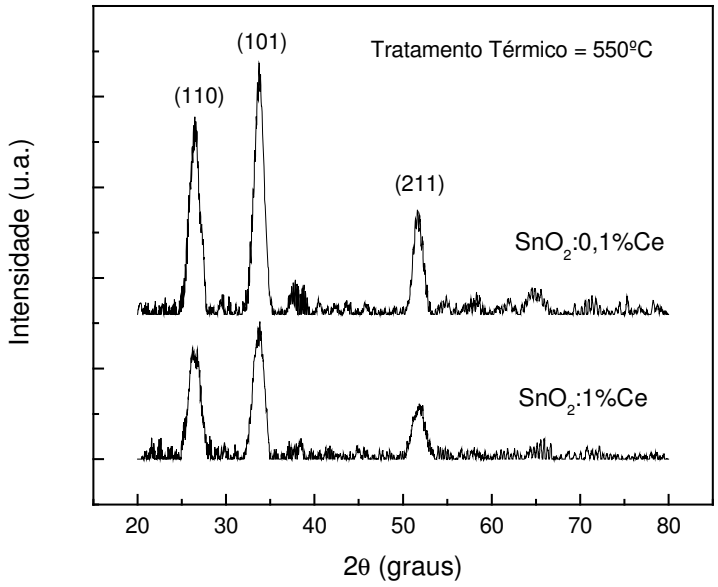


Figura 21. Difratograma de Raios X para filmes finos de SnO_2 dopado com 0,1%Ce e 1%Ce depositados em substrato de vidro.

O tamanho médio dos cristalitos para filmes finos de SnO_2 dopado com 0,1%Ce e 1% Ce depositados em substrato de vidro são apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Tamanho médio dos cristalitos dos filmes finos de SnO_2 dopados com Ce, estimados dos dados de difração de raios X, usando a equação de Scherrer.

Amostra	**Tamanho do cristalito (nm)**			
	(110)	(101)	(211)	Média
SnO_2:0,1%Ce	6,5	7,0	7,1	6,9
SnO_2:1%Ce	5,4	5,5	5,5	5,5

Avaliando o difratograma e o tamanho dos cristalitos para filmes finos de SnO_2 dopado com diferentes concentrações de Ce, verifica-se que a amostra dopada com 0,1%Ce

apresenta um padrão de difração melhor definido, além de cristalitos maiores. Isto acontece porque uma menor concentração de impurezas interfere menos no arranjo da matriz de SnO_2. Por outro lado, a amostra dopada com 1%Ce apresenta cristalitos menores, isto porque o aumento da proporção de dopante, além do limite de saturação, para a matriz SnO_2, inibe o crescimento dos cristalitos (Morais et al, 2005), ocasionando um número maior de cristalitos, de dimensões nanoscópicas (de 3 a 10 nm). O limite de saturação de terras-raras está relacionado às dimensões do íon terra-rara que entra em substituição a Sn^{4+}. Ainda que dados de solubilidade de Ce^{3+} em SnO_2 não sejam conhecidos, sabe-se que para o Eu^{+3}, este limite é da ordem de 0,05–0,06 at% (Matsuoka et al., 1983). O raio iônico é de 0,69 Å para Sn^{+4} e 0,947 Å para Eu^{3+} (Shannon, 1976). Como o raio iônico do Ce^{3+} é 1,01 Å, espera-se uma solubilidade ainda menor para Ce^{3+} em SnO_2. Assim, o aumento da dopagem com Ce^{3+} leva a cristalitos menores e portanto, à pior definição no difratograma (Pinheiro et al., 2008). A introdução de dopante acima do limite de saturação leva a segregação de íons no contorno de grão, que podem aumentar a largura da região de depleção, diminuindo a mobilidade, além de também capturar elétrons da banda de condução. Ambos os efeitos contribuem para um aumento na resistividade do filme.

5.1.2 GaAs

A Figura 22 apresenta difratogramas para filmes finos de GaAs com espessuras de 323,6 nm e 396,7 nm, como descrito na seção 3.2, a evaporadora possui um sensor de quartzo através do qual a espessura dos filmes de GaAs puderam ser estimadas. O detalhe da figura mostra o difratograma para pó de GaAs da Sigma-Aldrich (pureza 99,999%), utilizado para produção dos filmes finos de GaAs, para efeito comparativo.

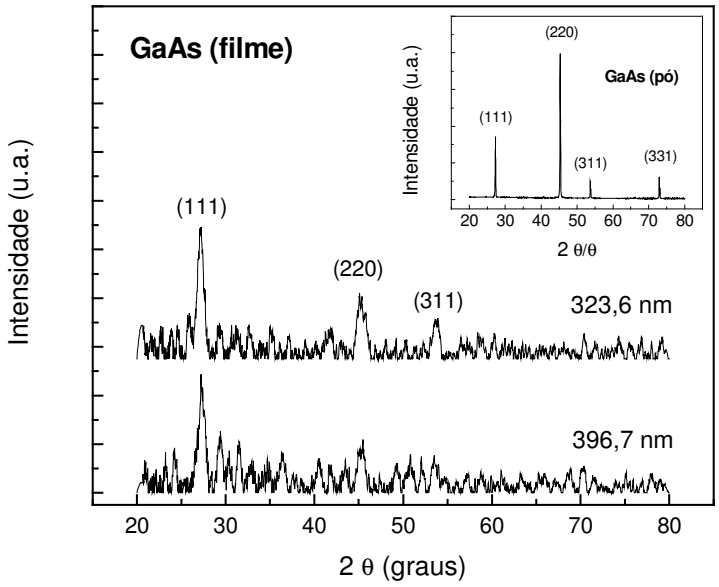


Figura 22. Difratograma de Raios X para filmes finos de GaAs com diferentes espessuras. **Detalhe:** Difratograma de Raios X para pó de GaAs.

O difratograma para pó de GaAs apresenta picos intensos e bem definidos, sendo (220) a direção cristalina de maior intensidade. Apesar dos difratogramas da figura principal apresentarem um aspecto bem ruidoso, todas as direções cristalográficas da Figura 22 estão consistentes com as direções do padrão JCPDS 80-0016. O filme fino de GaAs com menor espessura (323,6 nm) apresenta 3 picos característicos do material, referentes aos planos (111), (220) e (311), já o filme com maior espessura (396,7 nm) apresenta apenas 2, mesmo que ambos tenham sido crescidos sob mesmas condições. O material depositado desta maneira naturalmente contem uma alta densidade de defeitos estruturais, como característica inerente ao método de deposição. Ao contrário do pó, que tem a direção (220) mais intensa, os filmes apresentam a direção (111) como dominante. Este fato também é verificado em outros trabalhos (Campomanes et al., 2002a; Campomanes et al., 2002b), onde os filmes de GaAs

foram depositados por evaporação flash e foram submetidos a diversas temperaturas de tratamento térmico. Entretanto, os filmes finos da Figura 22 não sofreram nenhum tipo de tratamento térmico.

O tamanho médio dos cristalitos para esses filmes também foi determinado através da equação de Scherrer (2) e utilizando os planos cristalinos (111), (220) e (311). Estes resultados estão na tabela 4. Ambos os filmes apresentam a média de tamanho dos cristalitos muito próxima.

Tabela 4. Tamanho médio dos cristalitos de filmes finos de GaAs estimados a partir de dados de difração de raios X, usando a equação de Scherrer.

Amostra	**Tamanho do cristalito (nm)**			
	(111)	(220)	(311)	Média
GaAs 323,6nm (filme)	10,7	7,4	9,8	9,3
GaAs 396,7nm (filme)	10,2	9,9	_	9,1

5.1.3 Heterojunções SnO_2:2%Eu/GaAs e SnO_2:0,5%Eu/GaAs

Filmes finos de GaAs foram depositados sobre filmes finos de SnO_2:2%Eu e também sobre filmes finos de SnO_2:0,5%Eu. Após a evaporação de GaAs sobre os filmes de SnO_2:2%Eu e SnO_2:0,5%Eu as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 120ºC por 1 hora. A Figura 23 mostra o difratograma de Raios X para as heterojunções SnO_2:2%Eu/GaAs e SnO_2:0,5%Eu/GaAs.

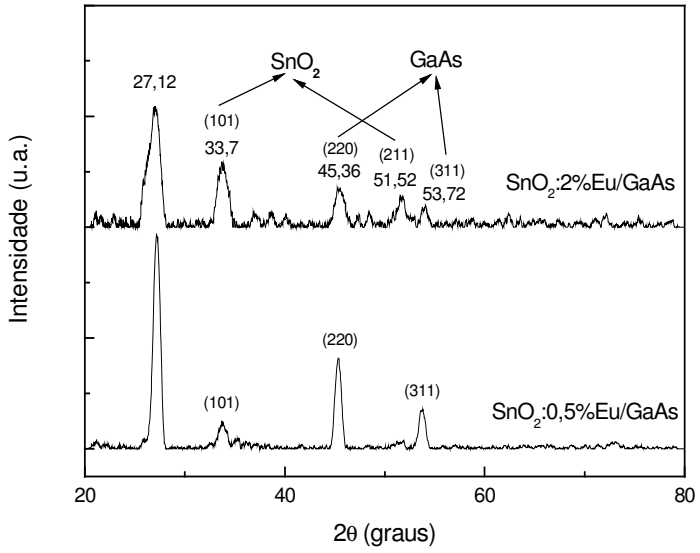


Figura 23. Difratograma de Raios X para as heterojunções SnO_2:2%Eu/GaAs e SnO_2:0,5%Eu/GaAs.

Os resultados obtidos pelos difratogramas da Figura 23 apresentam planos cristalográficos característicos do material GaAs como também do SnO_2 de estrutura cassiterita. Observa-se da Figura 23 picos característicos de SnO_2 em 33,7º e 51,52º correspondentes aos planos cristalográficos (101) e (211), e característicos de GaAs em 45,36º e 53,72º correspondentes aos planos (220) e (311). Em 27,12º existe provavelmente a sobreposição de dois picos: um característico de SnO_2 correspondente ao plano (100) e um de GaAs correspondente ao plano (111).

5.2 Propriedades Microestruturais

A Figura 24 mostra micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), da seção transversal das heterojunções SnO_2:2%Eu/GaAs e SnO_2:0,5%Eu/GaAs

como mostra o esquema apresentado na Figura 11, e também do filme fino de GaAs. Todos os filmes foram depositados sobre substrato de vidro.

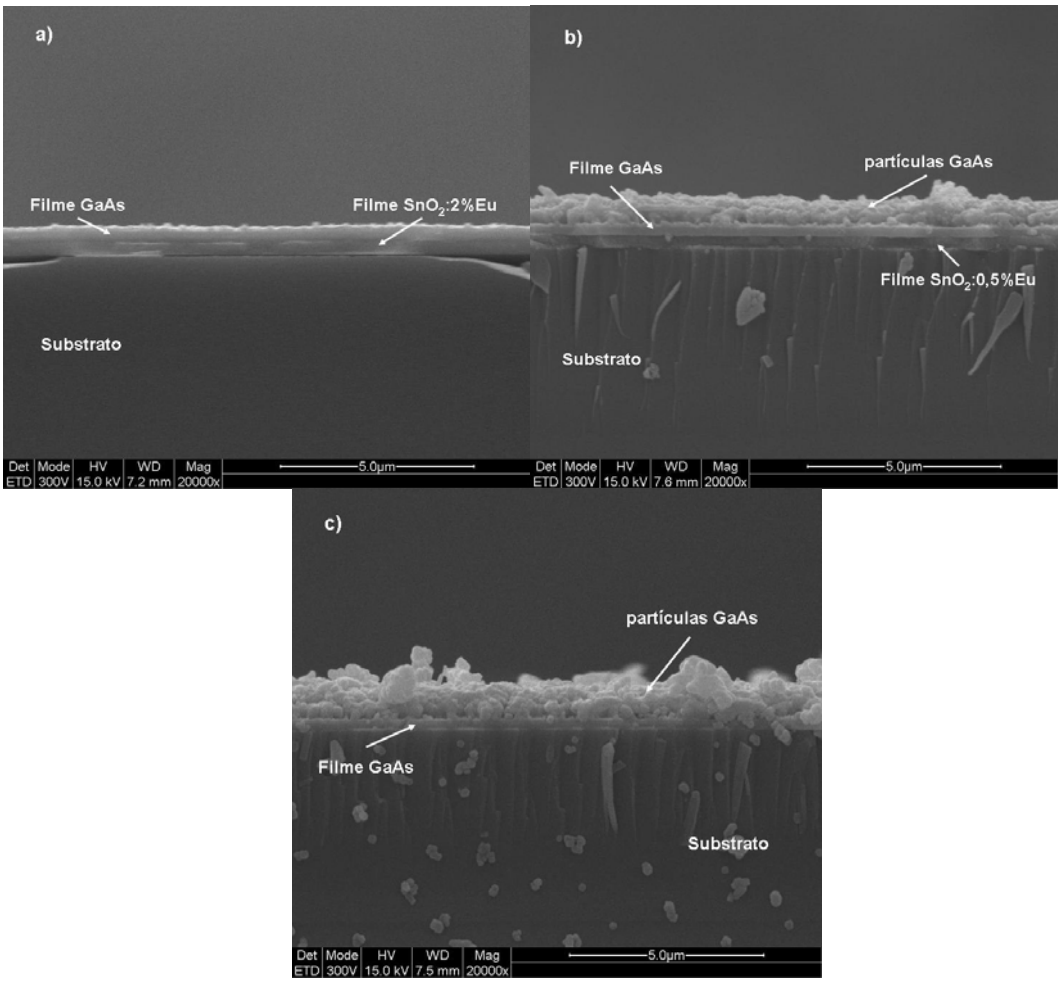


Figura 24. Micrografias obtidas por MEV da seção transversal das amostras: a) Heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs; b) Heterojunção SnO_2:0,5%Eu/GaAs e c) Filme fino GaAs. Depositados sobre substrato de vidro.

Para produzir as amostras apresentadas na Figura 24 foram realizadas duas evaporações. Na primeira evaporação foi utilizada uma massa de aproximadamente 0,3g de GaAs, o filme de GaAs foi depositado sobre o filme de SnO_2:2%Eu, como mostra a

micrografia da Figura 24(a). Na segunda evaporação foi utilizada uma massa de aproximadamente 0,9g de GaAs, o filme de GaAs foi depositado sobre o filme de SnO_2:0,5%Eu e também sobre substrato de vidro, apresentados na Figura 24(b) e (c), respectivamente. É possível observar que as interfaces substrato/filme aparentemente apresentam uma boa aderência, assim como as interfaces SnO_2/GaAs. No entanto essas interfaces provavelmente contem uma alta densidade de defeitos estruturais devido aos métodos de deposição utilizados.

O valor da espessura dos filmes finos pôde ser estimado utilizando a escala apresentada na Figura 24. A espessura dos filmes da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs, Figura 24(a), são de aproximadamente 350 nm para o filme fino de SnO_2:2%Eu e 400 nm para o filme fino de GaAs. A espessura dos filmes da heterojunção SnO_2:0,5%Eu/GaAs, Figura 24(b), são de aproximadamente 350 nm e 250 nm, para o filme de SnO_2:0,5%Eu e GaAs, respectivamente. Entretanto da micrografia apresentada na Figura 24(b) podemos observar que além do filme fino de GaAs existe um camada de partículas de GaAs sobre o filme, o que também é observado na micrografia da Figura 24(c). Em ambos os casos a massa de GaAs utilizada na evaporação foi de 0,9g, três vezes maior do que a utilizada na primeira evaporação. O que provavelmente ocorreu foi uma limitação na formação do filme fino de GaAs, e após este limite as partículas de GaAs começam a crescer desordenadamente, sem apresentarem boa adesão ao filme, como pode ser observado na Figura 24(c), onde as partículas estão se desprendendo da superfície da amostra.

Uma outra hipótese para a camada espessa de material formada sobre os filmes na Figura 24(b) e (c) seria um excesso de Arsênio (As), pois resultados, obtidos por Castro e colaboradores em 2004, de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) para filmes obtidos a partir de evaporação resistiva do composto de GaAs mostram que a porcentagem de As na amostra é de 87at% enquanto que a porcentagem de Ga é de 13at%, apenas (Castro et al., 2004).

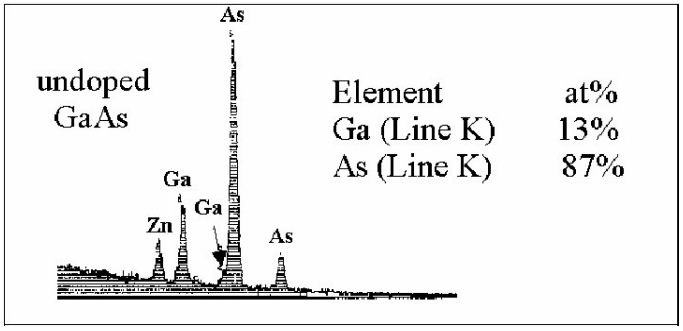


Figura 25. Medida de EDX para filme de GaAs produzido por evaporação resistiva (Castro et al., 2004).

No entanto, o excesso de Arsênio deve estar participando da rede de GaAs, ainda que de forma não estequiométrica, não havendo a formação de clusters, pois de modo geral, os difratogramas de Raios X das amostras cujo MEV é apresentado na Figura 24, não apresentam fases secundárias. Assim, o mais provável é a existência de um limite para a formação de filmes finos de GaAs por evaporação resistiva, além do qual não é possível obter uma boa aderência das partículas. Este limite pode estar relacionado a diversos fatores, um deles seria a quantidade de material utilizado na evaporação. Outro fator seria a influência da quebra de vácuo entre as evaporações, pois o filme não é produzido continuamente, o que poderia formar, por exemplo, alguma camada de óxido, impedindo o crescimento contínuo dos filmes.

Na Figura 26 são apresentadas micrografias da superfície da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs, sendo que o GaAs está no topo. As barras referentes à escala de magnitude em cada caso são mostradas na base de cada figura.

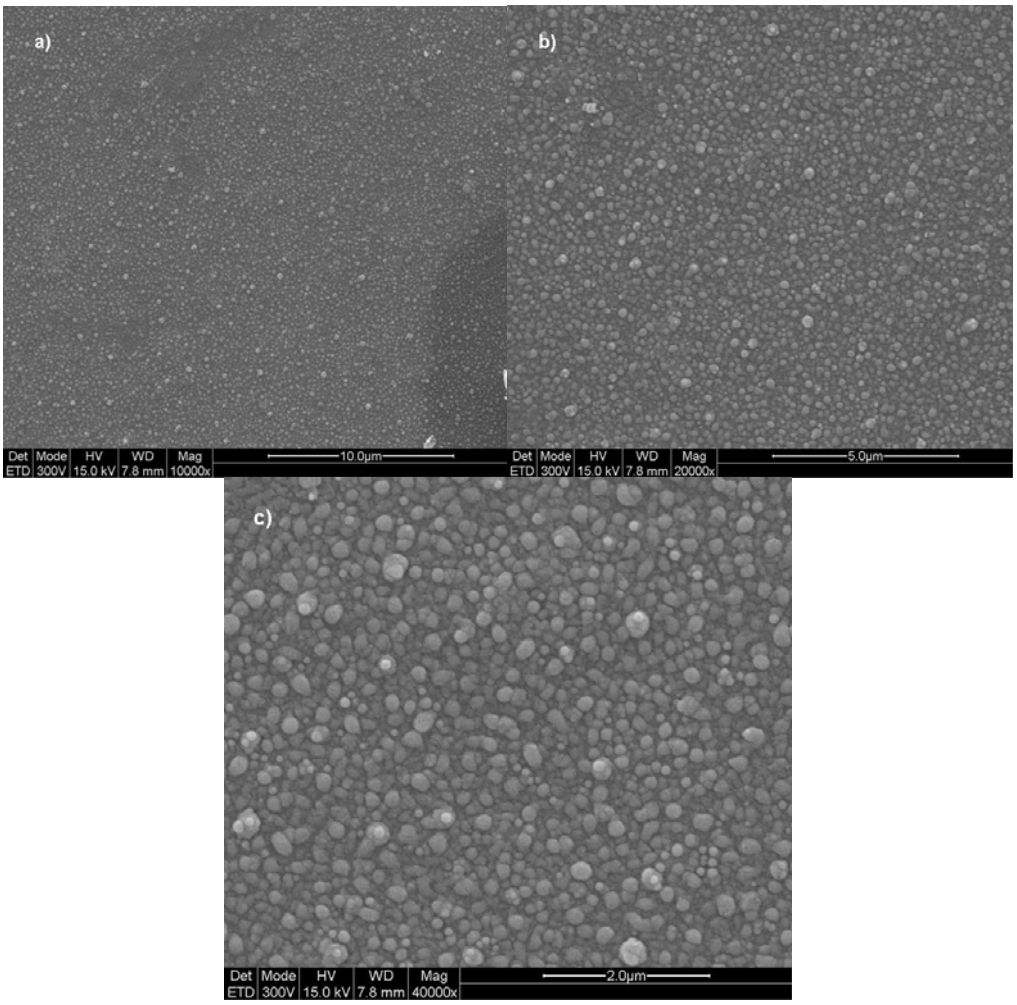


Figura 26. Micrografias obtidas por MEV da superfície da Heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. As barras de escala estão mostradas na base de cada figura, sendo: a) 10 µm; b) 5 µm; c) 2 µm.

A Figura 27 mostra micrografias da superfície da heterojunção SnO_2:0,5%Eu/GaAs. As barras referentes à escala de magnitude em cada caso são mostradas na base de cada figura.

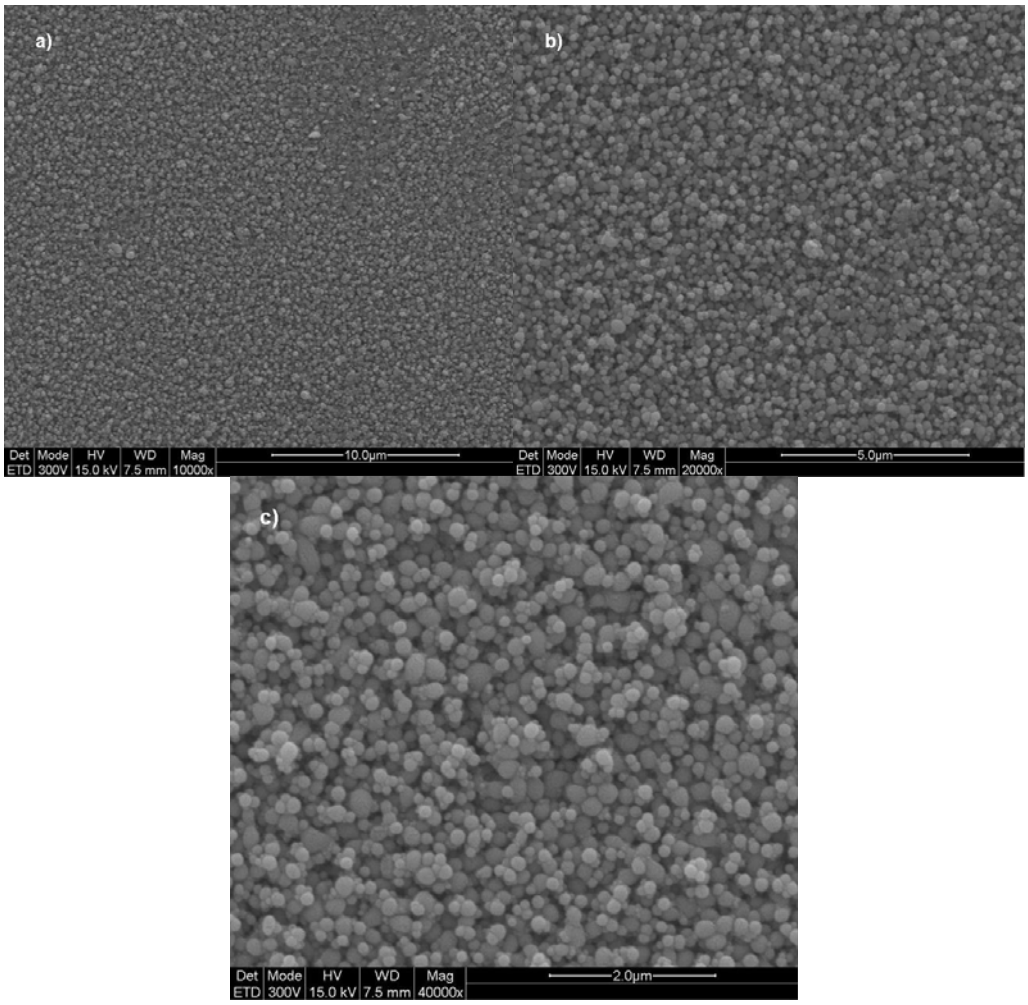


Figura 27. Micrografias obtidas por MEV da superfície da Heterojunção SnO_2:0,5%Eu/GaAs. As barras de escala estão mostradas na base de cada figura, sendo: a) 10 µm; b) 5 µm; c) 2 µm.

Analisando as micrografias das Figuras 26 e 27 observamos que a superfície das heterojunções SnO_2:2%Eu/GaAs e SnO_2:0,5%Eu/GaAs apresentam morfologias diferentes. O GaAs superficial da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs apresenta uma superfície mais homogênea, enquanto que a superfície da heterojunção SnO_2:0,5%Eu/GaAs é bem mais heterogênea, com a sobreposição de partículas e uma porosidade bem mais evidente na superfície.

A partir da imagem da Figura 26(c) foi possível estimar o tamanho médio das partículas de GaAs que constituem a amostra, sendo da ordem de 90 nm, aproximadamente. Desta forma, essas partículas visíveis devem conter um número razoável de cristalitos, pois de acordo com resultados apresentados na tabela 4, filmes finos de GaAs depositados por evaporação resistiva possuem cristalitos da ordem de 9 nm.

5.3 Propriedades Ópticas

Medidas de absorção óptica foram feitas em amostras policristalinas de SnO_2:4%Eu (lembrando que estas amostras foram obtidas por precipitação, conforme descrito na seção 3.1.1) para observar possíveis transições do íon Eu^{3+}, como também em filmes finos de GaAs e da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs para se analisar a transmitância e absorção óptica desses filmes, estimar o valor do *bandgap* dos materiais, além de possibilitar uma investigação preliminar na região do infravermelho.

5.3.1 SnO_2:RE

A Figura 28 apresenta um gráfico de absorbância em função do comprimento de onda para amostra policristalina (vide Figura 8), de SnO_2 dopado com 4% de Eu.

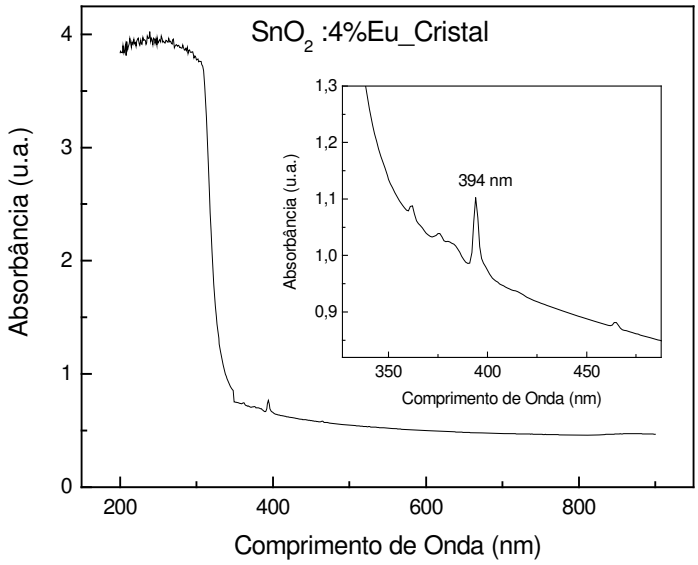


Figura 28. Absorbância Óptica em amostra policristalina de SnO_2 dopado com 4% de Eu. **Detalhe:** Absorção do íon Eu^{3+} na região em torno de 394 nm.

No espectro de absorção da Figura 28 observamos claramente um pico de absorção em 394 nm, que é destacado no detalhe da figura. Esta energia (3,15 eV) corresponde à absorção que leva à transição do nível fundamental $^7F_0$ para o nível excitado $^5D_3$ de acordo com a Figura 2(a), seção 2.1. A presença do pico em 394 nm assegura a incorporação do íon Eu^{3+} na matriz SnO_2. Em torno de 350 nm (próximo ao *bandgap* do SnO_2), a absorção óptica é intensa, pois a matriz SnO_2 absorve nesta região.

Através da Figura 28 foi possível calcular o valor do *bandgap* do SnO_2, que é apresentado na Figura 29. O coeficiente de absorção óptica (α) foi calculado com o auxílio da equação 5, foi feito um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, de acordo com a equação 7.

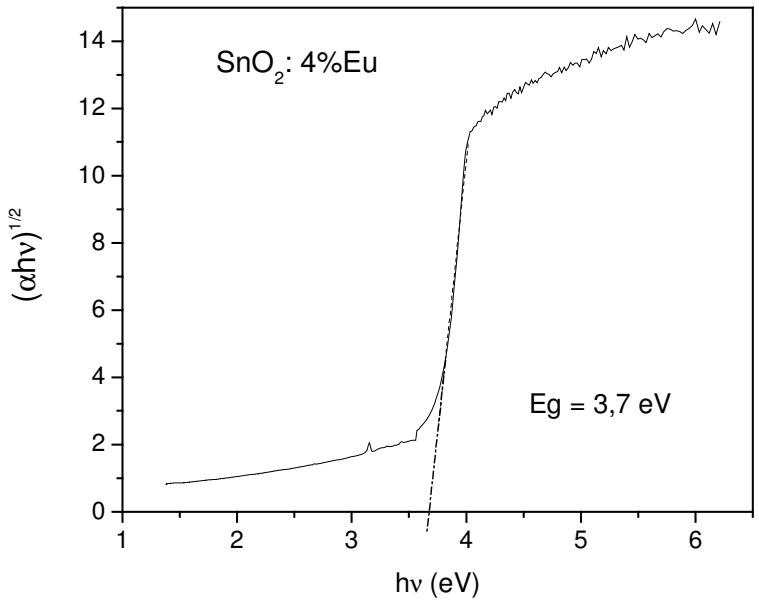


Figura 29. Valor do *bandgap* para amostra de SnO_2 dopado com 4% de Eu.

Como mostra a Figura 29, o valor encontrado para o valor do *gap* de energia do SnO_2 é de aproximadamente 3,7 eV. Isto é observado pela extrapolação da região linear da curva, cortando o eixo das abscissas, este valor está em perfeito acordo com a literatura (Ray et al., 1998; Terrier et al., 1997).

5.3.2 GaAs

A Figura 30 mostra os espectros de absorção óptica na região do UV-Vis-NIR para filmes finos de GaAs depositados em substrato de vidro com espessuras de 323,6 nm e 396,7 nm, respectivamente.

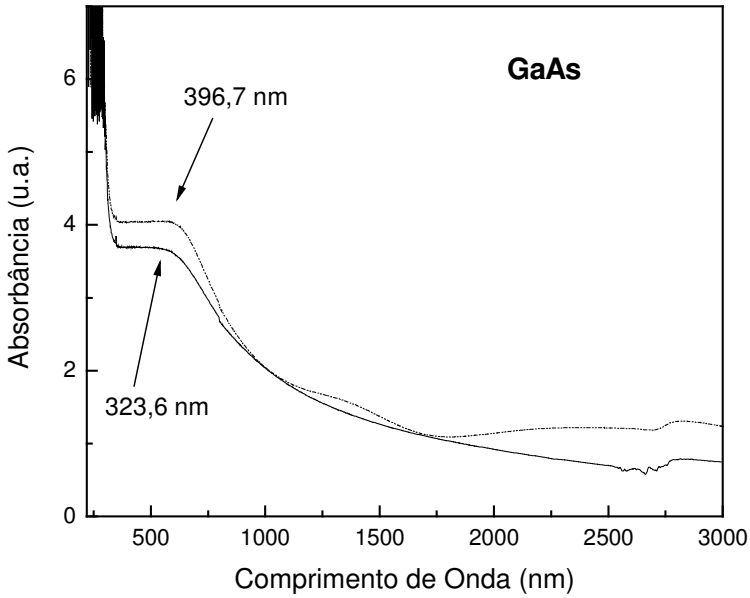


Figura 30. Espectro de absorção óptica na região do UV-Vis-NIR para filme fino de GaAs com espessuras de 323,6 nm e 396,7 nm.

Através dos espectros de absorção foi possível encontrar o valor do *bandgap* de energia para os filmes finos de GaAs. A Figura 31 mostra o valor do *bandgap* para os filmes com espessuras de 323,6 nm e 396,7 nm, respectivamente.

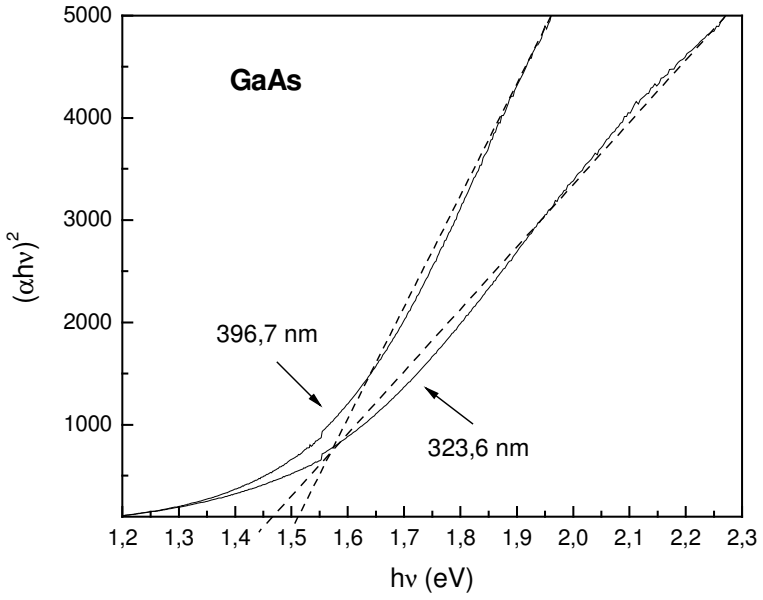


Figura 31. Valor do *bandgap* para filmes finos de GaAs com espessuras de 323,6 nm e 396,7 nm.

Considerando que o GaAs possui *bandgap* direto, plotando $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, foi possível obter a energia do *gap* pela extrapolação da tangente da parte linear da curva até o eixo das abscissas. Os valores encontrados foram 1,46 eV para o filme com 323,6 nm e 1,51 eV para o filme com 396,7 nm, ambos resultados estão muito próximos dos valores encontrados na literatura, 1,42 eV (Sze, 1985; Swart, 2004), para materiais cristalinos, com erros de respectivamente 2,8% e 6,3% apenas. Esta concordância juntamente com os resultados de DRX apresentados na Figura 22, sugere a formação de filmes finos policristalinos pela técnica de evaporação resistiva, apesar desses filmes conterem naturalmente uma alta densidade de defeitos estruturais.

5.3.3 SnO_2:2%Eu/GaAs

A Figura 32 mostra os espectros de absorção óptica na região do UV-Vis-NIR para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs, e para os filmes finos de SnO_2:2%Eu e de GaAs com diferentes espessuras, tais espectros são apresentados novamente nesta seção para efeito comparativo.

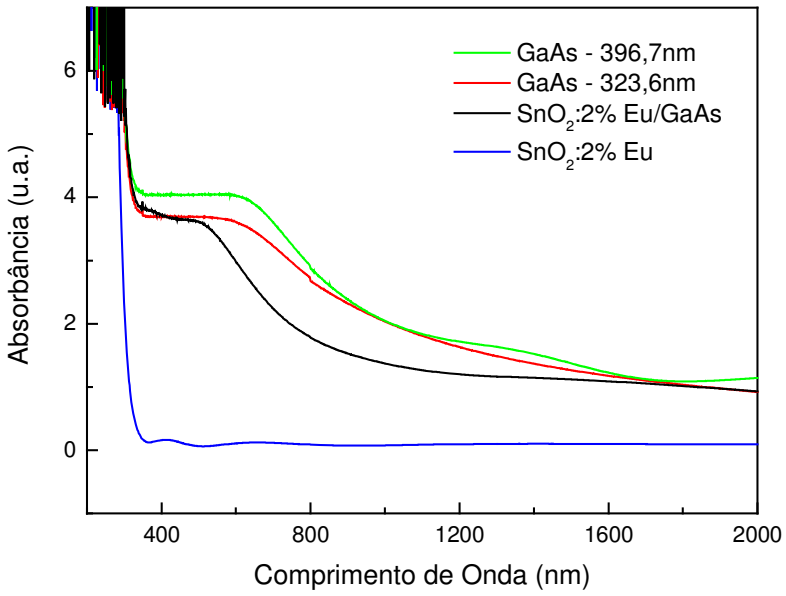


Figura 32. Espectro de absorção óptica na região do UV-Vis-NIR para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs e para os filmes finos de SnO_2:2%Eu e GaAs com diferentes espessuras.

Verifica-se da Figura 32 que o espectro de absorção para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs tem o mesmo comportamento dos espectros dos filmes finos de GaAs. Isto acontece porque o filme fino de SnO_2:2%Eu tem cerca de 90% de transparência na região estudada, não influenciando na absorção da heterojunção. Dessa forma, calcula-se o valor do

bandgap de energia considerando a absorção do filme fino de GaAs da heterojunção. Foi graficado $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, assim como para os filmes GaAs mostrado na Figura 31, tal gráfico é apresentado na Figura 33.

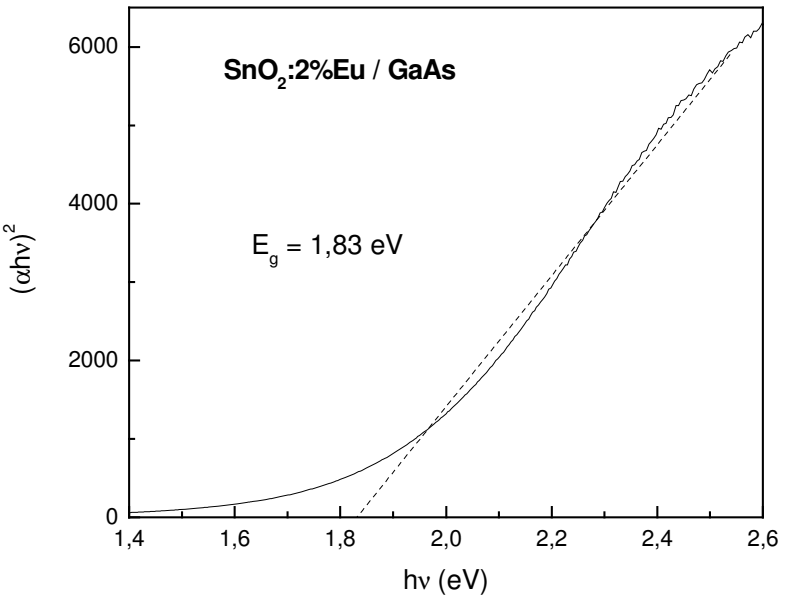


Figura 33. Valor do *bandgap* de energia a partir da absorção do filme de GaAs da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs.

O valor encontrado para a o *bandgap* de energia a partir da absorção do GaAs da heterojunção foi de 1,83 eV, este valor é um pouco alto se comparado aos valores encontrados para os filmes finos de GaAs apresentados na seção 5.3.2, mas não devemos esquecer que agora temos a junção de dois semicondutores e a interface entre um composto e outro pode afetar as propriedades ópticas e elétricas nestas heterojunções, como discutido na seção 2.3.

5.4 Propriedades Elétricas

Nesta seção serão apresentados os principais resultados obtidos até aqui, referentes ao comportamento elétrico de filmes finos de SnO_2 dopados com Ce ou Eu, filmes finos de GaAs obtidos por evaporação resistiva e para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. A caracterização elétrica foi feita através de medidas de resistência em função da temperatura e consequente avaliação da resistividade, corrente-voltagem em diferentes temperaturas e decaimento da corrente fotoexcitada. Os resultados serão discutidos de acordo com as propriedades analisadas.

5.4.1 SnO_2:RE

A Figura 34 apresenta curvas de resistividade em função da temperatura para uma amostra de SnO_2:0,1%Ce. Além da medida de resistência feita no escuro, outros dois procedimentos são usados: 1) iluminação por 5 minutos na temperatura mais baixa (~13 K) com subida da temperatura no escuro. 2) incidência permanente de luz, durante todo o processo de subida da temperatura e medida de resistência. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 4K por minuto. A excitação foi promovida utilizando uma lâmpada W-halogênio acoplada a um filtro de interferência, com pico de transmitância a 513 nm. Esses dois procedimentos são usados de modo a se diferenciar o efeito de se criar um estado condutivo metaestável à baixa temperatura, o qual é destruído gradativamente com o aumento da temperatura, do estado condutivo metaestável, que é mantido de modo permanente pela presença constante de luz na subida de temperatura. Isso fornece uma idéia da região de temperatura com energia (kT) consistente com a barreira de captura dos elétrons. No detalhe da figura é mostrada a curva de Arrhenius, obtida a partir do gráfico principal, de onde foi

possível calcular a energia de ativação (E_a), do nível ionizado para o intervalo de temperatura mais alto.

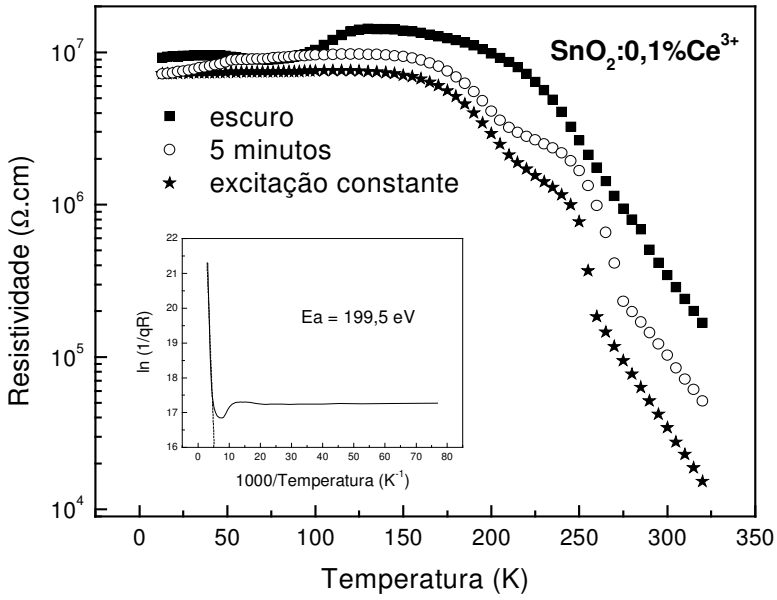


Figura 34. Curvas de resistividade em função da temperatura para SnO_2:0,1%Ce. No detalhe é mostrado o gráfico de Arrhenius da medida feita no escuro.

No gráfico da Figura 34 observa-se uma diminuição da resistividade da amostra devido à fotoexcitação constante e com iluminação por 5 minutos em relação à resistividade no escuro. A curva de resistividade para a excitação por 5 minutos da Figura 34 foi normalizada a partir da curva de resistividade para a fotoexcitação constante. Isto foi feito, considerando que a amostra foi excitada da mesma maneira no início de ambos os experimentos, pois o que nos interessa é o comportamento das curvas durante todo o aumento de temperatura, e que os valores iniciais de resistividade das amostras de SnO_2 mudam ligeiramente ao serem submetidas a cada abaixamento de temperatura. Como a incidência de luz é feita por uma lâmpada W-halogênio com filtro de interferência (513 nm) ocorre a excitação dos centros de carga com energia abaixo do *bandgap*. Apesar deste tipo de

excitação ter uma energia de ionização baixa (2,41 eV) a incidência de luz constante promove a excitação de portadores de carga para a banda de condução e a geração de um estado metaestável, mantido pela presença permanente da luz, ocasionando uma diminuição mais acentuada da resistividade do material em relação a excitação por apenas 5 minutos. O gráfico de Arrhenius, apresentado no detalhe da Figura 34, foi obtido da curva de resistividade em função da temperatura, sem incidência de luz. Considerando pequenos intervalos de temperatura, este gráfico permite calcular a energia de ativação do nível mais profundo de defeitos da amostra dopada com Ce, sendo 199 meV o valor encontrado. Entretanto vê-se claramente do detalhe da Figura 34 que podemos aproximar a curva em 2 retas, representando dois níveis de energia, um nível mais profundo e um bem mais raso, com alguns meV de energia de ativação, sendo ionizado em temperaturas bem baixas. O nível de energia mais raso pode ser devido à presença de centros doadores na matriz, como por exemplo, átomos de Sn intersticiais. Os elétrons aprisionados nestes níveis precisam de pouca energia para serem excitados.

Através de medidas de resistência em função da temperatura pode-se analisar a influência da incidência de luz em diferentes intervalos de temperatura. Para isso elaborou-se um gráfico de $-\Delta R/R$ em função da temperatura utilizando a seguinte equação:

$$-\Delta R/R = -(\text{Resistência com luz} - \text{Resistência no escuro}) / \text{Resistência no escuro} \quad (21)$$

Na Figura 35 são apresentadas curvas da variação da resistência entre as medidas feitas com incidência de luz e no escuro para a amostra de SnO_2:0,1%Ce, no detalhe da figura estão resultados para o mesmo tipo de medida para a amostra de SnO_2:1%Ce.

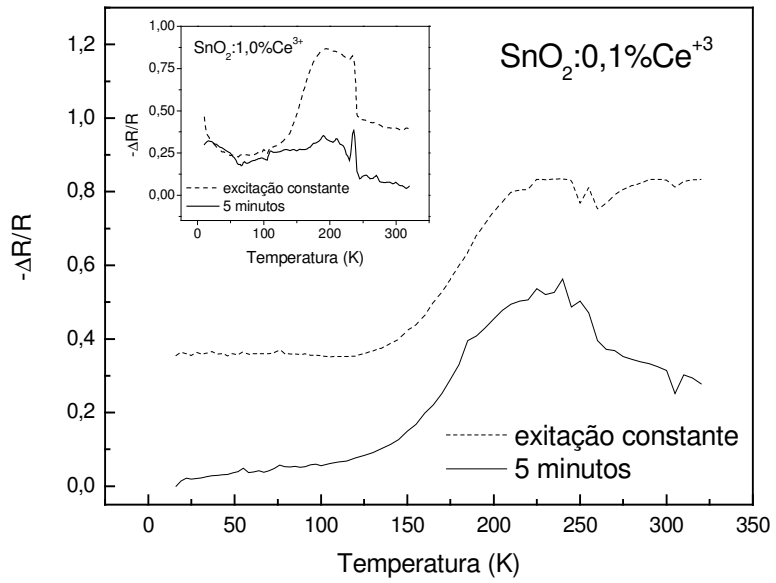


Figura 35. Variação da resistência do filme fotoexcitado dividida pela resistência no escuro para a amostra de SnO_2:0,1%Ce. **Detalhe:** Variação da resistência do filme fotoexcitado dividida pela resistência no escuro para a amostra de SnO_2:1%Ce.

A análise das curvas de $-\Delta R/R$ em função da temperatura para SnO_2:0,1%Ce, gráfico principal da Figura 35, permite verificar que a variação relativa da resistência é maior acima de 150K, tanto na curva onde a excitação é feita por 5 minutos (curva contínua) quanto para a curva de excitação constante (curva pontilhada). Entretanto acima de 250K, a variação relativa da resistência diminui na curva contínua, enquanto que na curva pontilhada isto não ocorre. Isto indica que a fotoexcitação surtiu mais efeito nessa faixa de temperatura. Conclui-se desta figura, que o intervalo de temperatura em que podemos obter melhores resultados, quando as medidas que envolvem fotoexcitação deste filme, está acima de 250K.

No detalhe da Figura 35 o mesmo tipo de análise pode ser feita para a amostra de SnO_2 dopada com 1%Ce, o intervalo de temperatura em que podemos obter melhores resultados para este filme está entre 150 e 250 K. Ainda que não foram realizadas medidas de

decaimento da corrente fotoexcitada para esse filme, este tipo de analise poderá ser feita em trabalhos futuros. Assim poderemos conhecer não somente a influência da temperatura, mas também da concentração de dopante nas medidas de decaimento.

A Figura 36 apresenta o decaimento da corrente fotoexcitada para filme fino de SnO_2 dopado com 0,1%Ce excitado por uma lâmpada W-halogênio com filtro de interferência (513 nm) em diversas temperaturas. Tais temperaturas foram selecionadas a partir do experimento da análise de excitação diferencial ($-\Delta R/R$), Figura 35, conforme já discutido.

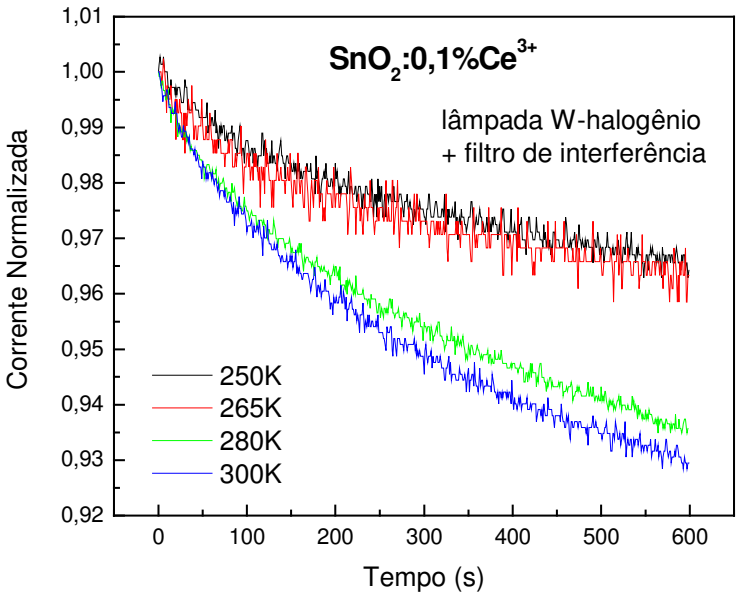


Figura 36. Decaimento da corrente fotoexcitada para filme fino de SnO_2 dopado com 0,1%Ce excitado com 513 nm.

As medidas de decaimento da condutividade fotoexcitada permitem uma melhor compreensão do mecanismo de captura dos elétrons fotoexcitados. Com isso estamos buscando uma contribuição para este trabalho, analisando as alterações nas propriedades elétricas causadas pela introdução de íons terras-raras em SnO_2.

O decaimento da Figura 36 indica que a taxa de captura de portadores pelos níveis de defeitos internos ao *bandgap* aumenta proporcionalmente ao valor da temperatura, ou seja, o decaimento é maior em temperaturas mais altas. Esse padrão é observado para defeitos que possuem seção transversal de captura termicamente ativada. É importante frisar que o tipo de excitação que usamos evita a excitação dos pares elétron-buraco, pois o comprimento de onda necessário para essa excitação deve ser abaixo do *bandgap* do SnO_2 (aproximadamente 350 nm). Portanto os centros de carga excitados tem nível de energia interno ao *bandgap* de SnO_2.

Fazendo uso do modelo proposto na seção 4.4.1, e dados da Figura 36, foi graficado no intervalo de tempo de 20 a 100 segundos a resistência da amostra em função do tempo, mostrado na Figura 37. Este modelo prevê a captura de elétrons tanto por defeitos relacionados a oxigênio quanto por centros de terras-raras. Certamente os dois defeitos são ativos no processo de captura, porém com seções de choque e tempos de captura diferentes. Acredita-se que a captura por vacâncias de oxigênio passa a ser um processo competitivo a partir intervalos de tempo maiores (Morais, et al., 2007 (b)). Devido a ruídos observados nos primeiros 20s da medida e para se garantir que a análise está sendo feita apenas para o nível devido aos dopantes escolheu-se o intervalo de tempo (20s – 100s). Graficando a resistência em função do tempo, para o intervalo de 20 a 100 segundos do decaimento da corrente, a partir dos dados da Figura 36, temos o comportamento mostrado na Figura 37.

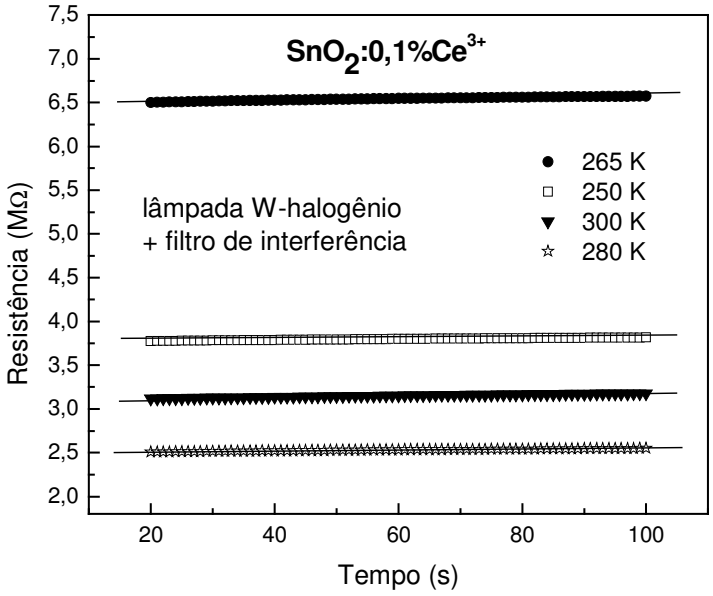


Figura 37. Resistência em função do tempo para filme fino de SnO_2 dopado com 0,1%Ce excitado com 513 nm, e ajuste linear.

Os dados experimentais de resistência em função do tempo mostrados na Figura 37 comportam-se como uma reta. Através do cálculo de seu coeficiente angular, e de acordo com o modelo de captura de elétrons, apresentado na seção 4.4.1, foi feito um gráfico de ln(slope/T) em função de T^{-1}. Assim a quantidade ($E_{cap} - \phi$) pode ser estimada diretamente pela inclinação da curva. A Figura 38 mostra os gráficos de ln(slope/T) em função de T^{-1}. No gráfico principal da Figura 38 foram colocados quatro pontos referentes à quatro temperaturas nas quais o decaimento foi medido, Figura 36. No detalhe da figura foram graficados apenas três pontos referentes às temperaturas de 250K, 280K e 320K, pois como pode ser observado na Figura 36, a curva de 265K apresenta bastante ruído, e, ao se eliminar o dado referente a esta temperatura, os pontos se aproximam mais de uma reta, conforme pode ser observado.

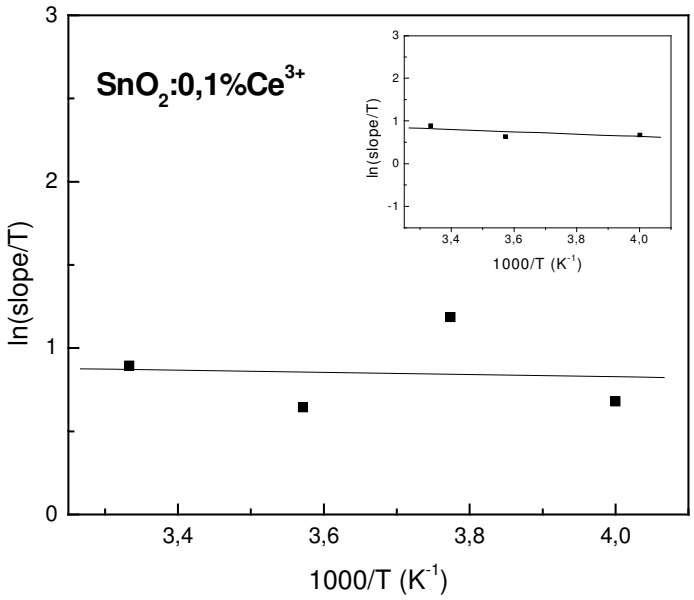


Figura 38. ln (slope/T) em função de T^{-1} tempo para filme fino de SnO_2 dopado com 0,1%Ce, opticamente excitado, para as temperaturas de 250K, 265K, 280K e 320K. **Detalhe:** para as temperaturas de 250K, 280K e 320K.

A quantidade ($E_{cap} - \phi$) obtida do gráfico principal da Figura 38 foi de 5,6 meV, e a obtida a partir do gráfico mostrado no detalhe da figura foi de 26,6 meV. A aplicação anterior do modelo, com excitação acima do *bandgap* (266 nm) levou à quantidade ($E_{cap} - \phi$) para filmes finos de SnO_2 dopados com os íons terras-raras Er^{3+} e Eu^{3+}. Os resultados para filmes de SnO_2 dopados com Er^{3+} (Morais et al., 2007(a); Morais et al., 2007(b)) e Eu^{3+} (Morais et al., 2008 (a)) foram publicados recentemente. Os valores encontrados de ($E_{cap} - \phi$) para SnO_2:0,1%Er e SnO_2:0,1%Eu foram de 70 meV (Morais, et al., 2007(a); Morais, et al., 2007(b)) e 113 meV (Morais et al., 2008 (a)), respectivamente. Se for usado o valor de 30 meV (Zhang, et al., 1996) para ϕ, os valores de E_{cap} são 100 meV e 143meV, respectivamente.

No caso do filme de SnO_2:0,1%Ce, excitado com a lâmpada W-halogênio mais filtro de interferência (513nm), os valores encontrados para E_{cap} foram de 35,6 meV e 56,6

meV, usando 4 e 3 pontos respectivamente (Figura 38). Esperávamos realmente um valor menor que os valores acima citados (100 meV e 143 meV) para a quantidade (E_{cap}), pois neste caso, os centros de carga excitados são prioritariamente de energia interna ao *bandgap* do SnO_2 devido a energia de excitação ser bem inferior ao valor do *bandgap*. De acordo com os dados apresentados acima, podemos supor que os valores de E_{cap} para SnO_2 dopados com os íons Er^{3+} e Eu^{3+} aumentam em função do raio iônico. Sendo o raio iônico de 0,89 Å para o Er^{3+} e 0,947 Å para Eu^{3+} (Shannon, 1976). A captura pelos centros de carga envolve algum tipo de relaxação da rede, desta forma o aumento de E_{cap} em função do raio iônico pode estar relacionado a uma maior relaxação da rede em virtude do tamanho do raio iônico do Eu^{3+} ser maior. Como o raio iônico do Ce^{3+} é 1,01 Å espera-se um valor de E_{cap} maior se houver excitação acima do *bandgap* (266 nm) de SnO_2. Entretanto os valores de E_{cap} encontrados para SnO_2:0,1%Ce não podem ser comparados aos valores encontrados para a dopagem com Er^{3+} e Eu^{3+}, pois neste caso a energia de excitação é inferior ao valor do *bandgap*.

A Figura 39 apresenta dados de resistividade obtidos a partir de medidas de resistência em função da temperatura para a amostra de SnO_2:2%Eu. Para a medida feita no escuro, a energia de ativação estimada para o nível mais profundo, ionizado nas proximidades da temperatura ambiente foi de 182 meV. Este valor está coerente com nossa hipótese de ionização associada ao raio iônico, já que este valor é maior para o nível de Ce^{+3} (199 meV), que possui maior raio iônico conforme discutido. Além da medida feita no escuro quatro procedimentos distintos foram usados: 1) iluminação por 5 minutos na temperatura mais baixa com subida da temperatura no escuro. 2) incidência permanente de luz, durante todo o processo de subida da temperatura e medida de resistência. 3) iluminação por 5 minutos na temperatura mais baixa utilizando uma lente de vidro borossilicato (BK7) para focar a radiação com subida da temperatura no escuro. 4) incidência permanente de luz, durante todo o processo de subida da temperatura e medida de resistência utilizando a lente de vidro

borossilicato. A excitação foi promovida por uma lâmpada de deutério com emissão no ultravioleta.

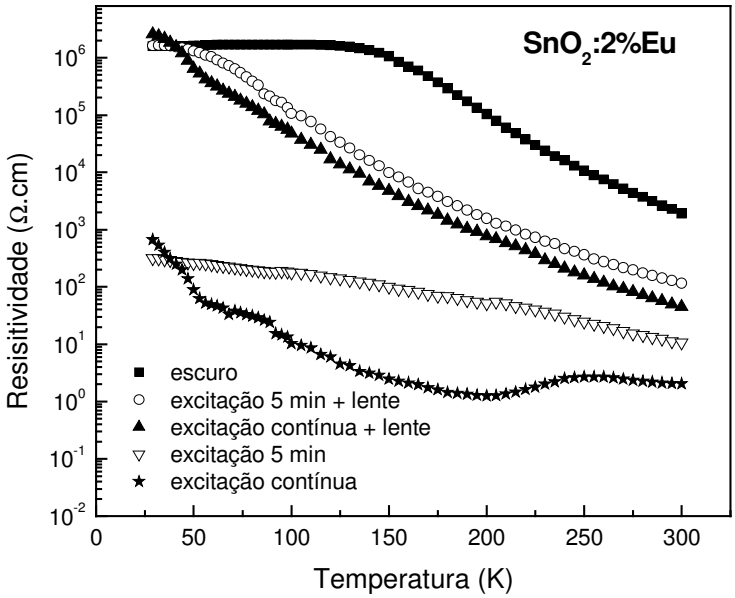


Figura 39. Curvas de resistividade em função da temperatura para SnO_2:2%Eu. Além da medida feita no escuro, medidas com excitação no ultravioleta por uma lâmpada de deutério.

As amostras dopadas com íons terras-raras possuem alta resistividade como mostram os resultados das medidas realizadas no escuro nas Figuras 34 e 39. Os valores encontrados são da ordem de $3x10^5$ Ω.cm e $2x10^3$ Ω.cm em 300K, respectivamente. Isto ocorre devido a substituição de Sn^{4+} pelos íons Ce^{3+} e Eu^{3+}, que têm comportamento aceitador em SnO_2. Por ser tipo-n, a matriz quando é dopada com íons Ce^{3+} e Eu^{3+} passa a ter alta compensação de carga, aumentado assim a resistividade da amostra. Quando estas amostras são excitadas espera-se uma melhora na condutividade devido à excitação dos portadores de carga para a banda de condução.

Observa-se da Figura 39 uma diminuição na resistividade da amostra após a excitação com a lâmpada de deutério nos quatro procedimentos utilizados e detalhados acima. Nas medidas feitas com a lente de vidro a resistividade chega a atingir um valor da ordem de 80 Ω.cm a 300K. Entretanto diminuição da resistividade é bem mais brusca quando a radiação é emitida sem a presença da lente, isto acontece porque a lente de vidro BK7 utilizada para focar a radiação corta uma faixa de energia emitida pela lâmpada. Apesar disso há energia suficiente acima do *bandgap* do SnO_2 para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, além dos elétrons aprisionados nos níveis de defeitos internos ao *bandgap*.

A partir dos gráficos de transmitância da lente BK7 e intensidade da lâmpada de deutério em função do comprimento de onda, Figura 15 e 16, foi possível estimar a quantidade de radiação que efetivamente chega à amostra, a qual é apresentada na Figura 40.

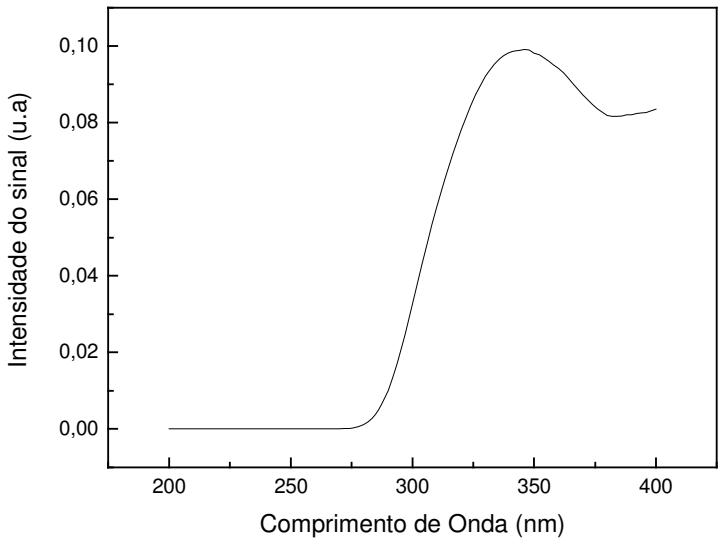


Figura 40. Intensidade do sinal em função do comprimento de onda no sistema fonte de deutério mais o monocromador.

Na Figura 41 é apresentado um gráfico da intensidade da radiação UV da lâmpada de deutério em função da energia em eV. Estão graficadas curvas que mostram os intervalos de energias de excitação com a lâmpada de deutério e excitação com a lâmpada de deutério utilizando um uma lente de vidro BK7. É também mostrado na figura o intervalo de energia (3,5 - 4,0 eV) caracterizando o valor do *bandgap* do SnO_2.

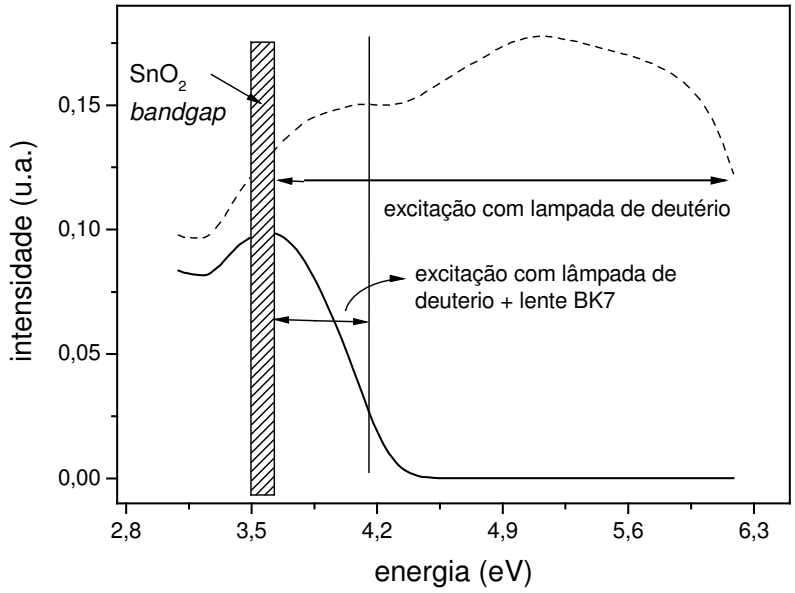


Figura 41. Gráfico da intensidade da radiação UV da lâmpada de deutério em função da energia em eV.

Observa-se da Figura 41, que utilizando a lente BK7, o intervalo de energia de excitação fica limitado, pois a lente corta energias mais altas. Entretanto apesar da menor intensidade, ainda existem energias acima do *bandgap* do SnO_2, as quais promovem a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Os resultados apresentados nesta seção, de curvas de resistividade em função da temperatura para amostras de SnO_2:0,1%Ce e SnO_2:2%Eu, visam analisar o comportamento

elétrico de filmes de SnO_2 dopado com terras-raras. A excitação do filme de SnO_2:0,1%Ce foi promovida utilizando uma lâmpada W-halogênio acoplada a um filtro de interferência, com pico de transmitância a 513 nm. Neste caso, os centros de carga excitados são prioritariamente de energia interna ao *bandgap* do SnO_2 devido a energia de excitação ser bem inferior ao valor do *bandgap*. Os resultados mostram uma ligeira diminuição da resistividade da amostra devido a incidência de luz. Entretanto a excitação do filme de SnO_2:2%Eu promovida por uma lâmpada de deutério com emissão no ultravioleta levou a uma queda de resistividade mais acentuada. Isto acontece porque este tipo de radiação tem energia acima do *bandgap* do SnO_2, desta forma a incidência de luz promove a excitação dos pares elétron-buraco junto com a excitação dos centros de carga de energia interna ao *bandgap*.

5.4.2 GaAs

A Figura 42 traz dados de resistividade em função da temperatura no escuro para a amostra de GaAs com espessura de 323,6 nm. Este filme foi escolhido para avaliação das propriedades elétricas por apresentar o difratograma melhor definido, conforme pode se verificar na Figura 22.

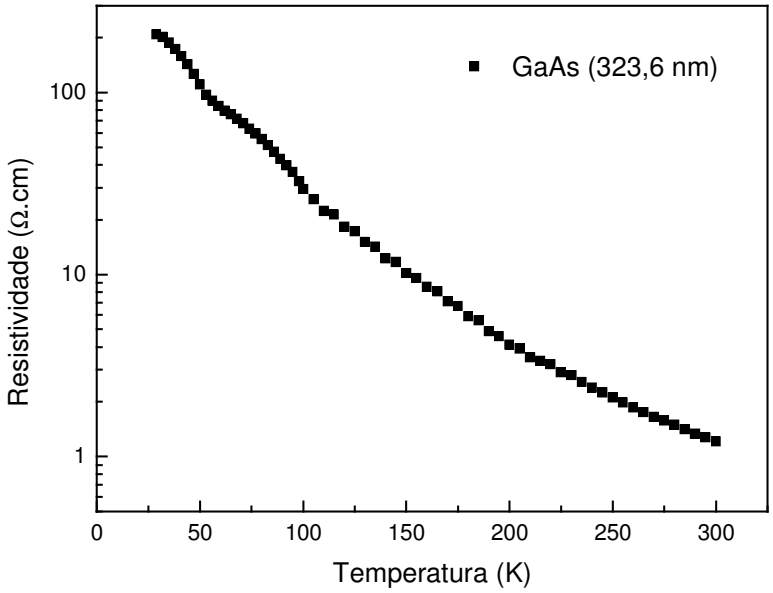


Figura 42. Resistividade em função da temperatura no escuro para filme fino de GaAs com espessura de 323,6 nm.

Observa-se da Figura 42 que a resistividade do filme de GaAs é menor se comparada a dos filmes de SnO_2:RE. A 300K, por exemplo, a resistividade do filme de GaAs é da ordem de 1 Ω.cm enquanto que para os filmes de SnO_2:RE ela se apresentou da ordem de 10^4 Ω.cm. Isto já era esperado, pois GaAs é caracterizado por uma maior mobilidade eletrônica ao passo que os filmes finos de SnO_2 dopados com terras-raras, produzidos pelo processo sol-gel, possuem grande número de cristalitos de dimensões nanoscópicas. A introdução do dopante na matriz SnO_2 inibe o crescimento dos cristalitos, assim a mobilidade eletrônica deve ser diminuída devido a presença de um maior número de grãos e barreiras intragranulares. Além disso, os íons terras-raras trivalentes agem como aceitadores na matriz SnO_2, levando a uma alta compensação de carga, o que justifica a alta resistividade deste material.

Na Figura 43 são apresentadas medidas de corrente-voltagem em diferentes temperaturas para o filme de GaAs com espessura de 323,6 nm.

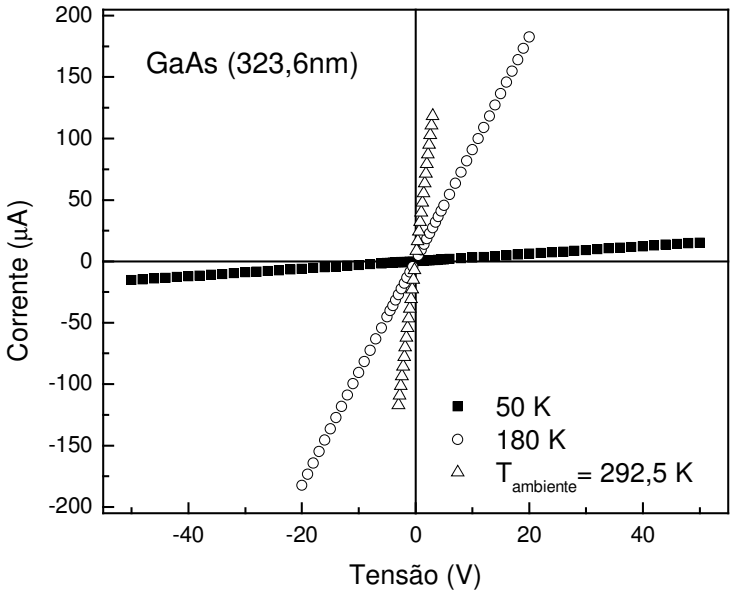


Figura 43. Corrente em função da tensão em diferentes temperaturas para filme fino de GaAs com espessura de 323,6 nm.

As medidas de corrente-voltagem dos filmes de GaAs apresentam um comportamento ôhmico (relação I-V linear e simétrica em torno de V=0). Uma das possibilidades disso acontecer, para um semicondutor tipo-n, é quando a função trabalho do semicondutor ϕ_s é maior do que a função trabalho do metal ϕ_m. No caso do semicondutor GaAs a função trabalho é da ordem de 5,3 eV (Heskett, et al., 1989 apud Philipp et al., 2007) e para o In da ordem de 4,12 eV (Rhoderick et al., 1988). Como os elétrons são transferidos do In para o GaAs, o qual não possui buracos livres para recombinação, o efeito causado pela transferência de cargas é o preenchimento de níveis eletrônicos no interior da banda de

condução, formando uma camada superficial de carga negativa sobre o semicondutor, conhecida como zona de acumulação.

5.4.3 SnO_2:2%Eu/GaAs

A Figura 44 apresenta resultados de resistividade em função da temperatura no escuro para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. O detalhe da figura mostra curvas de resistividade em função da temperatura no escuro para filmes finos de SnO_2:2%Eu, GaAs (323,6nm) e da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs, as curvas foram graficadas juntas para efeito comparativo dos valores de resistividade.

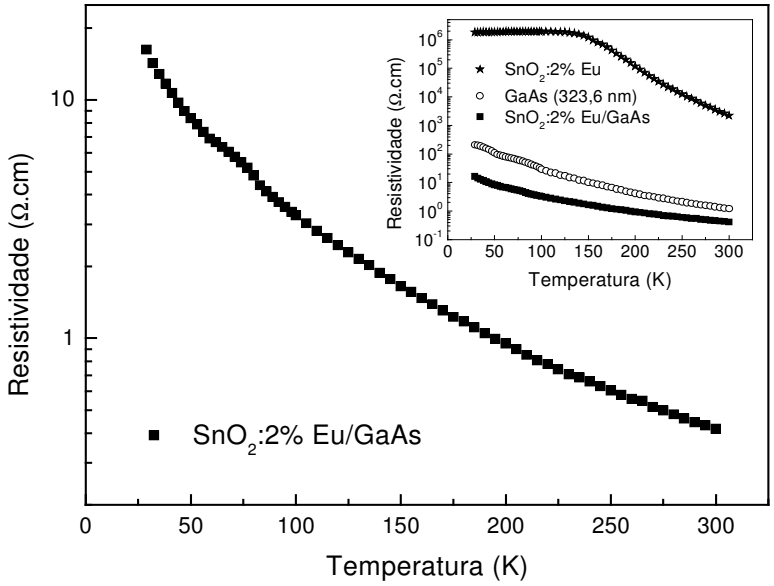


Figura 44. Resistividade em função da temperatura no escuro para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. No detalhe da figura curvas de resistividade em função da temperatura para filmes finos de SnO_2:2%Eu, GaAs (323,6 nm) e da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. As curvas foram graficadas juntas para efeito comparativo.

Observa-se da Figura 44 que a resistividade elétrica da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs é bem menor que a resistividade dos filmes de SnO_2:2%Eu e GaAs, considerados individualmente. Como discutido na seção 2.3, ao se formar uma heterojunção é provável a ocorrência de uma transferência de carga, produzindo uma região com elevada concentração de elétrons na interface, ou seja, haverá a presença de um gás de portadores com alta mobilidade, o canal bidimensional 2DEG, onde os elétrons ficam confinados. Isso acontece em materiais monocristalinos crescido por MBE, por exemplo, onde a superfície dos filmes pode ser interrompida e se torna aproximadamente plana, com poucos defeitos na interface. No caso da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs estudada neste trabalho, o próprio método de deposição dos filmes leva a uma superfície que não é plana como mostram as micrografias apresentadas na seção 5.2, além da existência de uma alta densidade de defeitos na interface entre os filmes devido ao método de deposição.

A espessura do filme de GaAs que constitui a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs estimada por MEV é de aproximadamente 400 nm, como discutido na seção 5.2. No entanto a espessura do filme estimada através de um sensor de quartzo que se encontra no interior da evaporadora é de aproximadamente 316 nm. Este valor é muito próximo do valor da espessura estimada pelo mesmo sensor para o filme de GaAs (323,6 nm) depositado em substrato de vidro. Considerando a difusão dos contatos nos filmes que constituem a heterojunção, a resistência da heterojunção pode ser calculada, considerando a associação em paralelo das resistências. Assim,

$$R_h = \frac{R_{SnO_2} . \cancel{R_{GaAs}}}{R_{SnO_2} + \cancel{R_{GaAs}}} \quad \text{desprezível} \qquad (22)$$

onde R_h é a resistência da heterojunção, R_{SnO_2} é a resistência do filme de SnO_2:2%Eu e R_{GaAs} é a resistência do filme de GaAs. Desta forma, a resistência da heterojunção é praticamente a resistência do filme de GaAs.

Se considerarmos simplesmente a associação em paralelo, a resistência da heterojunção deveria ser muito próxima da resistência do filme de GaAs isolado (323,6 nm), pois suas espessuras são bem próximas. No entanto a resistência da heterojunção é bem menor se comparada ao filme de GaAs isolado (uma ordem de magnitude no valor da resistividade, que é totalmente consistente com a resistência, considerando que os filmes de GaAs têm praticamente a mesma espessura, como já discutido). Uma hipótese para este fato seria uma menor concentração de defeitos no filme de GaAs que constitui a heterojunção em relação ao filme de GaAs isolado, apesar de ambos terem sido depositados sob mesmas condições.

Uma outra hipótese para a baixa resistividade na heterojunção seria a possível formação de pequenos canais com comportamento de 2DEG na heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. Esta configuração confere boa mobilidade ao gás eletrônico bidimensional. Isso explicaria a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs ter uma condutividade elétrica maior se comparado aos filmes de SnO_2:2%Eu e GaAs.

A Figura 45 apresenta medidas de corrente-voltagem em diferentes temperaturas para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs.

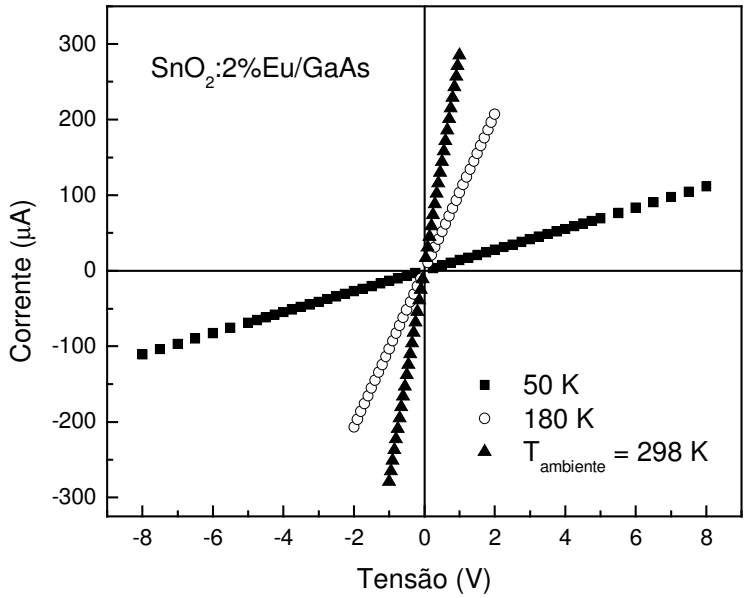


Figura 45. Medida de corrente em função da tensão em diferentes temperaturas para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs.

Assim como as medidas de corrente-voltagem dos filmes de GaAs, Figura 43, as medidas de IxV para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs, Figura 45, apresentam um comportamento ôhmico. Isto porque os contatos de In são depositados sobre os filmes de GaAs, como mostra a Figura 11.

A fim de se avaliar se o canal bidimensional de elétrons tem sua população aumentada na heterojunção, pelo efeito de luz monocromática, medidas de resistência em função da temperatura foram realizadas excitando a amostra de SnO_2:2%Eu/GaAs com três fontes de luz de diferentes comprimentos de onda. A heterojunção foi iluminada por 5 minutos na temperatura mais baixa (35K) com subida da temperatura no escuro utilizando: 1) laser de He-Ne com comprimento de onda de 628 nm da Metrologic Instruments. 2) LED (InGaN) com comprimento de onda entre 440-460 nm e potência de 15VA da Gnatus. 3)

quarto harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG (266 nm) Continuum Minilite II, operando na frequência de 15 Hz. A Figura 46 apresenta curvas de resistividade obtidas a partir de medidas de resistência em função da temperatura para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs.

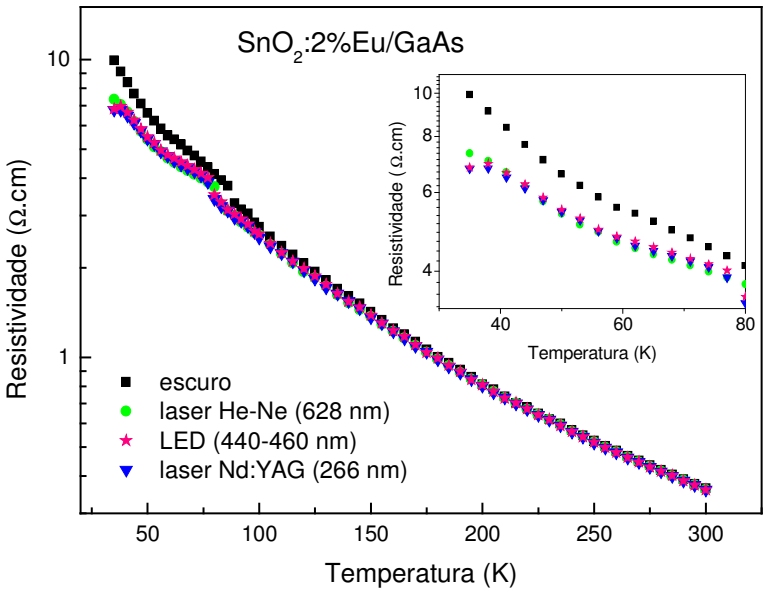


Figura 46. Curvas de resistividade em função da temperatura para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. Além da medida feita no escuro, medidas com excitação promovida por um laser He-Ne (628 nm), LED (440–460 nm) e laser Nd:YAG (266 nm). **Detalhe:** Ampliação da figura principal no intervalo de temperatura de 30 a 80 K.

Na Figura 47 são apresentadas curvas da variação da resistência entre as medidas feitas incidindo-se luz e no escuro para a heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs.

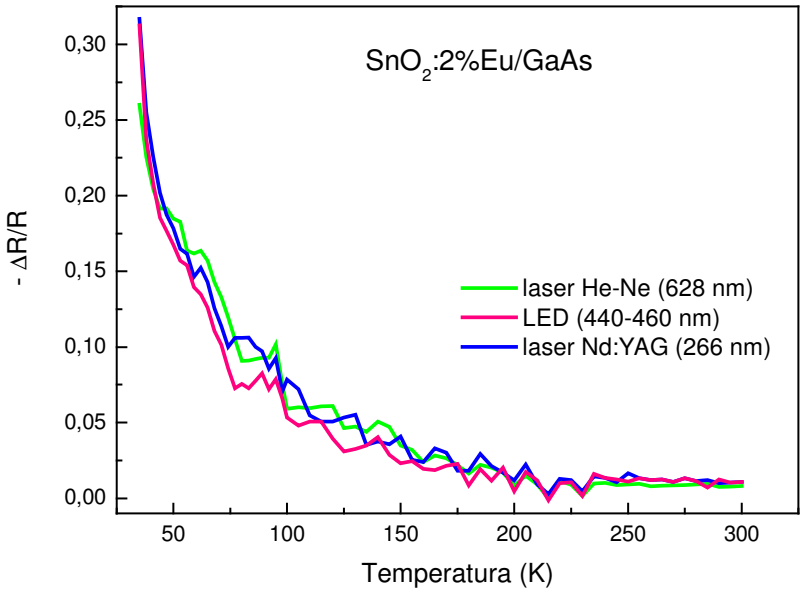


Figura 47. Variação da resistência do filme fotoexcitado dividida pela resistência no escuro para a amostra de SnO_2:2%Eu/GaAs.

Ao analisar a Figura 46, observa-se uma pequena diminuição da resistividade nas medidas que envolvem excitação da amostra. Apesar das três fontes de excitação possuírem energias de excitação distintas, a variação na resistividade em relação a medida realizada no escuro são muito próximas.

Como os filmes de GaAs são depositados sobre os filmes de SnO_2, como mostra a Figura 48, abaixo, a radiação emitida pelas fontes de luz chegam diretamente na camada de GaAs.

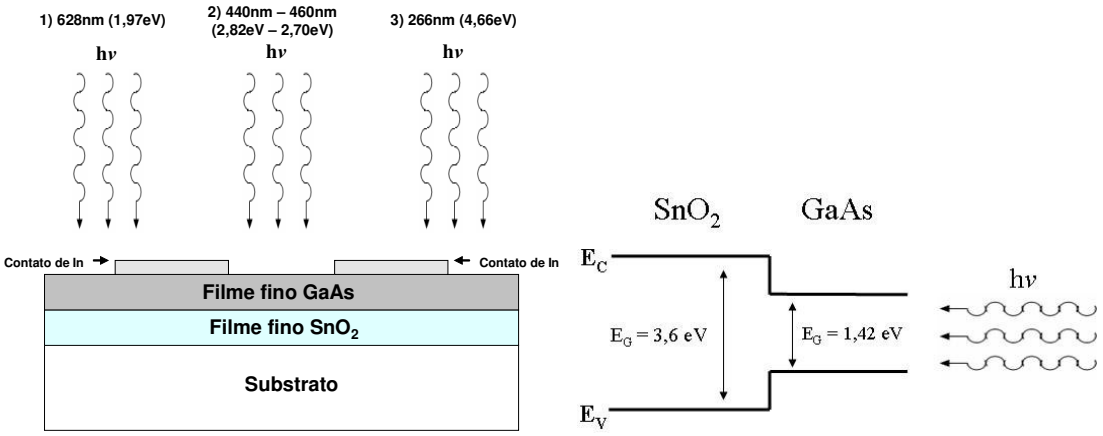


Figura 48. Diagrama esquemático da excitação da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs.

O filme de GaAs possui espessura de aproximadamente 400 nm, como mostram as micrografias apresentadas na seção 5.2, esta camada deve estar sendo suficientemente espessa para impedir que a luz chegue na camada de SnO_2. Assim, dos resultados apresentados na Figura 46, podemos afirmar que as fontes de luz não estão excitando elétrons de níveis internos ao *gap* e nem da banda de valência para a banda de condução na camada de SnO_2. Pois, se isso estivesse acontecendo, energias acima do *bandgap* do SnO_2, como no caso da excitação com o laser de Nd:YAG, deveriam provocar uma diminuição mais acentuada na resistividade da amostra.

O que provavelmente está ocorrendo, é a excitação banda-banda do GaAs apenas, pois todas as fontes de luz possuem energias superior ao *bandgap* do GaAs (1,42 eV). No entanto existem duas possibilidades de fenômenos que podem ocorrendo. Uma delas é que os elétrons estão sendo excitados da camada de GaAs para o canal bidimensional de elétrons, que é reproduzido na Figura 49, e com o aumento da temperatura estes elétrons ocupam níveis mais altos de energia no poço de potencial até voltarem para a banda de condução e, consecutivamente para a banda de valência do GaAs. Porém esta idéia é contrária ao que queríamos mostrar. Como já discutido na seção 2.3, esperávamos que os elétrons responsáveis

pelo fenômeno de condução fossem fornecidos pela camada de SnO_2 que é naturalmente do tipo-n. Talvez a excitação dos elétrons de SnO_2 por iluminação paralela e não perpendicular, possa fornecer subsídios para nossa hipótese. No entanto, esta proposta poderá ser investigada no futuro, pois estes são os primeiros resultados referentes à junção destes dois semicondutores depositados desta maneira, ou seja, ainda há muito para ser investigado.

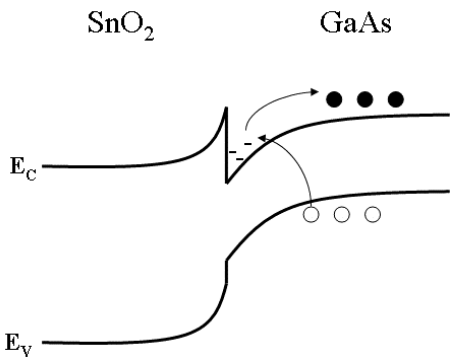


Figura 49. Elétrons são excitados da camada de GaAs para o 2DEG, com o aumento da temperatura estes elétrons ocupam níveis mais altos de energia no poço de potencial até voltarem para a banda de condução, em seguida para a banda de valência do GaAs.

Uma outra hipótese seria que a captura dos elétrons fotoexcitados podem estar envolvendo algum tipo de relaxação da rede, ou seja, para os elétrons fotoexcitados para a banda de condução decaírem ao nível de defeito, estes devem sobrepor a barreira de captura E_{cap}. Isso também explicaria o fato de que a recombinação de pares elétron-buraco não é imediata, como mostram as curvas de resistividade em função da temperatura apresentadas na Figura 46, e também como mostra o gráfico da variação da resistência do filme fotoexcitado dividida pela resistência no escuro na Figura 47.

6 CONCLUSÕES

O trabalho aqui apresentado teve como objetivo final, entender o comportamento da heterojunção SnO_2:RE/GaAs. Assim, foram mostrados os principais resultados envolvendo a análise de propriedades estruturais, ópticas e elétricas de amostras policristalinas e filmes finos de SnO_2 dopados com Ce^{3+} ou Eu^{3+}, depositados em substrato de vidro e substrato de quartzo, pelo processo de molhamento via sol-gel, visando a compreensão dos fenômenos físicos envolvidos. Contribuíram também para este estudo, as análises apresentadas de filmes finos de GaAs depositados separadamente por evaporação resistiva.

Foi verificado que todas as amostras de SnO_2 dopadas com Ce ou Eu cristalizaram com estrutura do tipo rutilo e fase cassiterita. A cristalinidade dos filmes de SnO_2:2%Eu aumentou em função da temperatura de tratamento térmico, levando também a um aumento do tamanho dos cristalitos, proporcional à temperatura. Os dados de difração de raios X permitiram a avaliação do tamanho médio dos cristalitos pela equação de Scherrer, fornecendo valores da ordem de 5 a 10 nm. Medidas de absorção óptica permitiram avaliar o *bandgap* dos materiais investigados. No espectro de absorção do cristal de SnO_2:4%Eu é observado um pico de absorção em 394 nm, correspondente a transição $^7F_0$-$^5D_3$ do íon Eu^{3+}, assegurando a incorporação do íon na matriz SnO_2. O valor do *bandgap* para o cristal de SnO_2 foi de 3,7 eV, estando de acordo com os valores encontrados na literatura.

O comportamento elétrico de filmes de SnO_2 dopados com Ce^{3+} e Eu^{3+} foi analisado através medidas de decaimento da condutividade fotoexcitada e curvas de resistividade em função da temperatura. Foram avaliados dois tipos de excitação, com energias abaixo e acima do *bandgap* do SnO_2, visando uma melhor compreensão dos fenômenos de transporte com diferentes tipos de excitação.

Medidas de decaimento da condutividade fotoexcitada para várias temperaturas em SnO_2:0,1%Ce mostram que quanto maior a temperatura, mais rápido é o decaimento. A análise destas medidas permitiu compreender melhor o mecanismo de captura dos elétrons fotoexcitados. A contribuição disso para este trabalho é a análise das alterações nas propriedades elétricas causadas pela introdução de íons terras-raras em SnO_2. Todo este estudo vem dando suporte às investigações do efeito da incorporação dos terras-raras nas amostras, que tem sido uma das frentes de trabalho mais importantes em nosso grupo de pesquisa. Filmes finos de SnO_2 dopados com íons terras-raras possuem alta resistividade como mostram as medidas de resistência em função da temperatura realizadas no escuro, o que ocorre devido a substituição de Sn^{4+} pelos íons Ce^{3+} ou Eu^{3+}, que têm comportamento aceitador em SnO_2. Quando o filme de SnO_2:2%Eu foi excitado por uma lâmpada de deutério houve uma melhora na condutividade devido à manutenção do estado condutivo metaestável, causado pela presença constante da luz.

Os difratogramas de raios X dos filmes de GaAs apresentaram picos característicos do material e do pó utilizado para preparação dos filmes. Para os filmes finos de GaAs os valores encontrados para o *gap* de energia foi da ordem de 1,5 eV, muito próximo dos valores encontrados na literatura para materiais cristalinos, o que sugere a policristalinidade dos filmes. Através das análises experimentais foi possível evidenciar que a técnica de evaporação resistiva pode vir a se tornar um método eficiente na produção dos filmes de GaAs, pois algumas amostras puderam ser obtidas com qualidade razoável. É importante relembrar que este método permite a obtenção de filmes de forma mais simples se comparado a outros métodos de deposição.

Os difratogramas de raios X das heterojunções SnO_2:2%Eu/GaAs e SnO_2:0,5%Eu/GaAs apresentaram planos cristalográficos característicos do material GaAs como também de SnO_2 de estrutura cassiterita. A resistividade elétrica da heterojunção

SnO_2:2%Eu/GaAs é bem menor que a resistividade dos filmes de SnO_2:2%Eu e GaAs. O método de deposição dos filmes que constituem a heterojunção leva a uma superfície que não é perfeitamente plana, como mostram as micrografias obtidas por MEV, além da existência de uma alta densidade de defeitos na interface devido ao método de deposição. No entanto, as interfaces são claramente delineadas. Contudo uma hipótese para a baixa resistividade na heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs seria a formação de um filme de GaAs com menor concentração de defeitos, ou a possível formação de pequenos canais com comportamento de 2DEG na interface da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs. Medidas de corrente-voltagem dos filmes de GaAs e da heterojunção SnO_2:2%Eu/GaAs apresentaram comportamento de contato ôhmico. Medidas de MEV da seção transversal da heterojunção mostraram que a interface substrato/SnO_2 assim como a interface SnO_2/GaAs aparentemente apresentaram uma boa aderência e uma boa uniformidade. Através destas micrografias foi possível avaliar o valor da espessura dos filmes finos que constituem a heterojunção.

Este trabalho apresenta os primeiros resultados referentes à junção dos semicondutores SnO_2 e GaAs depositados do modo como foi descrito, ou seja, envolvendo as técnicas de *dip-coating* e evaporação resistiva. Apesar de ambas as técnicas gerarem uma alta densidade de defeitos estruturais, as amostras puderam ser obtidas com boa qualidade, propiciando a obtenção de bons resultados. Os resultados em relação ao transporte elétrico, supostamente referentes à interface da heterojunção SnO_2:RE/GaAs são muito interessantes. Estudos em relação ao controle da espessura dos filmes finos de GaAs depositados por evaporação resistiva, e em relação ao transporte elétrico na interface da heterojunção SnO_2:RE/GaAs, através da excitação dos elétrons de SnO_2 por iluminação paralela, são propostas para investigações futuras, visando esclarecer e enriquecer as hipóteses que foram aqui propostas.

De maneira geral, acreditamos que os objetivos diante do trabalho proposto foram atingidos. Assim, esperamos que o trabalho realizado possa contribuir para o desenvolvimento cientifico e tecnológico.

REFERÊNCIAS

ABELLO, L.; BOCHU, B.; GASK, A.; KOUDRYAVTSEVA, S.; LUCASEAU, G.; ROUMYANTREVA, M. Structural Characterization of Nanocrystalline SnO_2 by X-Ray and Raman Spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v.135, p.78-85, 1998.

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

ANDO, T.; FOWLER, A. B.; STERN, F. Electronic properties of two-dimensional systems. **Rev. Mod. Phys**., v.54, n.2, p.437-672, 1982.

ANNAPURNA, K.; DWIVEDE, R. N.; KUNDU, P.; BUDDHUDU, S. Blue emission spectrum of Ce^{3+}:ZnO-B_2O_3-SiO_2 optical glass. **Materials Letters**, v.58, p.787-789, 2004.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. Science and Engineering of Materials. PWS Publishing, Boston, 1994.

BARDEEN, J.; BAATTAIN, W. H. The transistor, a semiconductor triode. **Phys. Rev.,** v.71, p.230-231, 1948.

BARROS, B. S.; MELO, P. S.; GAMA, L.; ALVES-Jr, S.; FAGURY-NETO, E.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+}. **Cerâmica**, v.51, p.63-69, 2005.

BRITO, G. E. S. et al. Short Range Order Evolution in the Preparation of SnO_2 Based Materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology,** v.8, p.261-268, 1997.

BROWN, J. R.; HAYCOCK, P. W.; SMITH, L. M.; JONES, A. C.; WILLIAMS, E. W. Response behaviour of tin oxide thin film gas sensors grown by MOCVD. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v.63**,** p.109-114, 2000.

CAMPOMANES, R. R; DIAS DA SILVA, J. H.; VILCARROMERO, J.; CARDOSO, L. P.; Crystallization of amorphous GaAs films prepared onto different substrates. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v.299–302, p.788-792, 2002(a).

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

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. **Revista Matéria,** v.9, n.4, p.392-398, 2004.

CHANG, S. J. Neodymium-doped GaAs light-emitting diodes. **J. Appl. Phys.,** v.78, n.6, p.4279-4281, 1995.

CHIQUITO, A. J.; LANCIOTTI, F. O transistor, 50 anos. **Revista Brasileira de Ensino de Física,** v.20, n.4, p.309-314, 1998.

CHOWDHURI, A.; GUPTA, V.; SREENIVAS, K. Enhanced Catalytic Activity of Ultrathin CuO Islands on SnO_2 Films for Fast Response H_2S Gas Sensors. **IEEE Sensors Journal,** v.3, n.6, p.680-686, 2003.

COFFA, S.; FRANZÒ, G.; PRIOLO, F.; POLMAN, A.; SERNA, R. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4*f* luminescence of Er in crystalline Si. **Physical Review B,** v.49, n.23, p.313-320, 1994.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-Ray Diffraction. 2ed, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

DIEKE, G.H. Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals. Baltimore, John Wiley & Sons, 1968.

DINGLE, R; STORMER, H. L.; GOSSARD, A. C.; WIEGMANN, W. Electron Mobilities in Modulation-Doped Semiconductor Heterojunction Superlattices. **Applied Physics Letters,** v.33, p.665-667, 1978

DOBSON, T. W.; SCALVI, L. V. A.; WAGER, J. F. Transient decay of persistent photoconductivity in $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$. **Journal of Applied Physics,** v.68, n.2, p.601-605, 1990.

DOREMBOS, P. 5d-level energies of Ce and the crystalline environment. III. Oxides containing ionic complexes. **Physical Review B,** v.64, p.125117-125129, 2001.

DYER, J. R. Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1969.

EISBERG, R.; RESNICK, R. Física Quântica. Editora Campus, Rio de Janeiro, 1979.

ESAKI, L.; TSU, R. Superlattice and Negative Conductivity in Semiconductors. IBM Internal Report RC 2418, 1969.

FU, X.; ZHANG, H.; NIU, S.; XIN, Q. Synthesis and luminescent properties of SnO_2:Eu nanopowder via polyacrylamide gel method. **Journal of Solid State Chemistry,** v.178, p.603-607, 2005.

GERALDO, V. Filmes Finos de SnO_2 Via Processo Sol-Gel: Influência de Alguns Parâmetros na Deposição e na Dopagem com Sb. Dissertação de Mestrado - programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – USP, São Carlos, 2001.

GERALDO, V.; SCALVI, L. V. A.; MORAIS, E. A.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Sb Doping Effects and Oxygen Adsorption in SnO_2 Thin Films Deposited via Sol-Gel. **Materials Research,** v.6, n.4, p.451-456, 2003.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia,** v.48, p.1-29, 2000.

GOEBBERT, C.; AEGERTER, M. A.; BURGARD, D.; NASS, R.; SCHMIDT, H. Ultrafiltration conducting membranes and coatings from redispersable, nanoscaled, crystalline SnO_2:Sb particles. **Journal of Materials Chemistry,** v.9, p.253-258, 1999.

GONG, J.; CHEN, Q.; LIAN, M-R.; LIU, N-C.; STEVENSON, R. G.; ADAMI, F. Micromachined nanocrystalline silver doped SnO_2 H_2S sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v.114, p.32-39, 2006.

GU, F.; WANG, S. F.; LU, M. K.; QI, Y. X. Luminescent characteristics of Eu^{3+} in SnO_2 nanoparticles. **Optical Materials,** v.25, p.59-64, 2004(a).

GU, F; WANG, S. F; LU, M. K.; ZHOU, G. J; XU, D.; YUAN, D. R. Photoluminescence Properties of SnO_2 Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method. **J. Phys. Chem. B**, v.108, p.8119-8123, 2004(b).

HEINRICHSDORFF, F; KROST, A.; GRUNDMANN, M.; BIMBERG, D.; KOSOGOV, A.; WERNER, P. Self-organization processes of InGaAs/GaAs quantum dots grown by metalorganic chemical vapor deposition. **Appl. Phys. Lett.**, v.68, n.23, p.3284-3286, 1996.

HIRASAWA, M.; ICHIKAWA, N.; EGASHIRA, Y.; HONMA, I.; KOMIYAMA, H. Synthesis of GaAs nanoparticles by digital radio frequency sputtering. **Appl. Phys. Lett.,** v.67, n.23, p.3483-3485, 1995.

ISHII, M.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T. Study on atomic coordination around Er doped into anatase– and rutile– TiO_2:Er–O clustering dependent on the host crystal phase. **Journal of Applied Physics,** v.94, n.6, p.3823-3827, 2003.

IWAMOTO, W. A. Estudo das propriedades magnéticas dos filmes finos de GaAs dopado com Mn e de Zn_{1-x} Co_xO. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 2007.

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

KAMBE, M. et al. Improvement of a-Si solar cell properties by using SnO_2: F TCO films coated with an ultra-thin TiO_2 layer prepared by APCVD. **Solar Energy Materials and Solar Cells,** v.90, n.18-19, p.3014-3020, 2006.

KATTI, V. R.; DEBNATH, A. K.; MUTHE, K. P.; KAUR, M.; DUA, A.K.; GADKARI, S. C.; GUPTA, S. K.; SAHNI, V. C. Mechanism of drifts in H_2S sensing properties of SnO_2:CuO composite thin film sensors prepared by thermal evaporation. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v.96, p.245-252, 2003.

KOLMAKOV, A.; ZHANG, Y.; CHENG, G.; MOSKOVITS, M. Detection oh CO and O_2 Using Tin Oxide Nanowire Sensors. **Adv. Mater.,** v.15, n.12, p.997-1000, 2003.

KURT J. LESKER COMPANY. Technical tables for Deposition Thin Films under Vaccum. Disponível em <http://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/MaterialDeposition2.cfm?pgid=0>. Acesso em: 18 jun 2009.

LI, M.S. Absorção óptica, Apostila Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, 1996.

MATSUOKA, T.; TOHDA, T.; NITTA, T. The Low-Energy-Electron (LEE) Excitation of SnO_2:Eu Powder Phosphor; Fundamental Characteristics. **Journal of Electrochemical Society,** v.130, n.2, p.417-423, 1983.

MORAIS, E. A., Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO_2 dopado com os íons terras-raras Er^{3+} e Eu^{3+}. Tese de Doutorado. UNESP, Bauru, 2008.

MORAIS, E. A.; RIBEIRO, S. J. L.; SCALVI, L. V. A; SANTILLI C. V.; RUGGIERO, L. O.; PULCINELLI, S. H.; MESSADDEQ, Y. Optical characteristics of Er^{3+}- Yb^{3+} doped SnO_2 xerogels**. Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p.217-220, 2002.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; CAVALHEIRO, A. A.; TABATA, A.; OLIVEIRA, J. B. B. Rare earth centers properties and electron trapping in SnO_2 thin films produced by sol–gel route. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v.354, p.4840-4845, 2008(a).

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Decay of photo-excited conductivity of Er-doped SnO_2 thin films. **J. Mater. Sci,** v.42, p.2216-2221, 2007(a).

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Electron trapping of laser-induced carriers in Er-doped SnO_2 thin films. **Journal of European Ceramic Society,** v.27, p.3803-3806, 2007(b).

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A; MARTINS, M. R.; RIBEIRO, S. J. L. Analysis of Er^{3+} Incorporation in SnO_2 by Optical Investigation. **Brazilian Journal of Physics,** v.36, n.2A, p.270-273, 2006.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; RIBEIRO, S. J. L.; GERALDO, V. Poole-Frenkel effect in Er doped SnO_2 thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Physics State Solids (a),** v.202, n.2, p.301-308, 2005.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; TABATA, A.; OLIVEIRA, J. B. B.; RIBEIRO, S. J. L. Photoluminescence of Eu^{3+} ion in SnO_2 obtained by sol–gel. **J. Mater. Sci.,** v.43, p.345-349, 2008(b).

MULVANEY, P.; GRIESER, F.; MEISEL, D. Electron transfer in aqueous colloidal SnO_2 solutions. **Langmuir**, v.6, n.3, p.567-572, 1990.

NESHEVA, D.; PETROVA, A.; STAVREV S.; LEVI Z., ANEVA, Z. Thin film semiconductor nanomaterials and nanostructures prepared by physical vapour deposition: An atomic force microscopy study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids,** v.68, p.675-680, 2007.

PASZKOWICZ, W. Ninety Years of Powder Diffraction: from Birth to Maturity. **Synchrotron Radiation in Natural Science,** v.5, n.1-2, p.115-126, 2006.

PEREIRA, A. L. J.; LOPEZ, J. V.; SILVA, J. H. D. Construção de um sistema de RF Magnetron sputtering para preparação de filmes de GaAs amorfo. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo,** v.22, n.2, p.50-53, 2003.

PHILIPP, P.; WIRTZ, T.; MIGEON, H.-N., SCHERRER, H. Electron work function decrease in SIMS analysis induced by neutral cesium deposition. **International Journal of Mass Spectrometry,** v.264, p.70–83, 2007

PINEIZ, T. F.; SCALVI, L. V. A.; SILVA, V. D. L.; SAEKI, M. J. Excitação de defeitos abaixo do gap de energia em dióxido de estanho dopado com terras-raras e influência nas dimensões do cristalito. 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2008. **Anais do 18º CBECiMat**. Porto de Galinhas, 2008.

PINHEIRO, M. A. L.; PINEIZ, T. F.; MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAEKI, M. J.; CAVALHEIRO, A. A. Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO_2 thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Thin Solid Films,** v.517, p.976-981, 2008.

RAVARO, L. P.; SCALVI, L. V. A.; GERALDO, V.; MORAIS, E. A.; PEREIRA, T. J. Influência do aumento da viscosidade nas propriedades de filmes finos de SnO_2:Er, obtidos via sol-gel. **49° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA**, 2005. São Pedro-SP, 2005.

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.

RHODERICK, E. H; WILLIAMS, R. H. Metal-Semiconductor Contacts. Clarendon Press, Oxford, 1988.

RIZZATO, A. P.; PULCINELLI S. H.; SANTILLI C. V. Vidros recobertos com camadas delgadas transparentes de SnO_2. **Química Nova,** v.21, n.4, p.510-513, 1998.

SEMENZATO, M. J. Propriedades ópticas e elétricas em filmes epitaxiais de GaAs:Si crescidos na superfície (311)A, Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos, 2002.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica A,** v.32, n.1, p.751-767, 1976.

SHANTHI, E. et al. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin Oxide. **Journal of Applied Physics,** v.51, n.12, p.6243-6251, 1981.

SINGH, J. Physics of Semiconductors and their Heterostructures. McGraw-Hill, 1993.

STREIT, D. C., OKI, A. K.; UMEMOTO, D. K.; VELEBIR, J. R.; STOLT, K. S.; YAMADA, F. M.; SAITO Y.; HAFIZI, M. E.; BUI, S.; TRAN, L. T. High-Reliability GaAs-AlGaAs HBT's by MBE with Be Base Doping and InGaAs Emitter Contacts. **IEEE Electron Device Letters,** v.12, n.9, p.471-473, 1991.

SWART, J. W. Materiais elétricos: Fundamentos e Semicondutores. ed. da UNICAMP, Campinas, 2004.

SZE, S.M. Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, New York, 1985.

TANNER, P. A.; MAK, C. S. K.; EDELSTEIN, N. M.; MURDOCH, K. M.; LIU, G.; HUANG, J.; SEIJO, L.; BARANDIARÁN, Z. Absorption and Emission Spectra of Ce^{3+} in Elpasolite Lattices. **J. Am. Chem. Soc.,** v.125, p.13225-13233, 2003.

TERRIER, C.; CHATELON J. P.; ROGER, J. A. Electrical and optical properties of Sb:SnO_2 thin films obtained by the sol-gel method. **Thin Solid Films,** v.295, p.95-100, 1997.

WANG, E. Y.; LEGGE, R. N. General Properties of SnO_2-GaAs and SnO_2-Ge Heterojunction Photovoltaic Cells. **IEEE Transactions on Electron Devices,** v.25, n.7, p.800-803, 1978.

WANG, H.; LIANG, J.; FAN H.; XI, B.; ZHANG, M.; XIONG, G.; ZHU, Y.; QIAN, Y. Synthesis and gas sensitivities of SnO_2 nanorods and hollow microspheres. **Journal of Solid State Chemistry,** v.181, p.122-129, 2008.

YAMAZOE, N.; FUCHIGAMI, J.; KISHIKAWA, M. Interactions of tin oxide surface with O_2, H_2O e H_2. **Surface Science,** v.86, p.335-344, 1979.

YANG, X.; JURKOVIC, M. J.; HEROUX, J. B.; WANG, W. I. Molecular beam epitaxial growth of InGaAsN:Sb/GaAs quantum wells for long-wavelength semiconductor lasers. **Applied Physics Letters,** v.75, n.2. p.178-180, 1999.

ZHANG, D. H.; MA, H. L. Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films. **Applied Physics A-Materials Science & Processing,** v.62, n.5, p.487-492, 1996.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA NESTE TRABALHO

M. A. L. Pinheiro, **T. F. Pineiz**, E. A. Morais, L. V. A. Scalvi, M. J. Saeki, A. A. Cavalheiro; *Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO_2 thin films deposited by sol-gel-dip-coating*, Thin Solid Films, v.517, p.976-981, 2008.

T. F. Pineiz, L. V. A.Scalvi, V. D. L. Silva, M. J. Saeki; *Excitação de defeitos abaixo do gap de energia em dióxido de estanho dopado com terras-raras e influência nas dimensões do cristalito*. 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2008. Anais do 18º CBECiMat. Porto de Galinhas, 2008.

V. D. L. Silva, **T. F. Pineiz**, E. A. Morais, M. A. L. Pinheiro, L. V. A. Scalvi, M. J. Saeki, E. A. A. Rubo; *Optical excitation of charge carriers from intra-bandgap states in Ce-doped SnO_2 thin films*, 6^{th} RIAO / 9^{th} OPTILAS, Lasers and Applications, 2008, Campinas SP. AIP Conf. Proc. Estados Unidos: American Institute of Physics 2008, v.992, p.1283-1288.

V. D. L. Silva, **T. F. Pineiz**, L. V. A. Scalvi, M. J. Saeki, M. A. L. Pinheiro; *Investigação da dopagem com Ce^{3+} e geração de defeitos intra banda em filmes finos de SnO_2 obtidos via sol-gel*, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v.27, p.161-167, 2008.